JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

185. BAND HEFT 5 DEZEMBER 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

phys.Chem.A)

Inhalt.

Seite

G. Jander und *H. Spandau*, Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 10. 39) 325

Paul L. Günther, Heliumbildung aus α-Strahlern. II. Die Bestimmung der Zerfallskonstanten von Uran und Radium. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 39) 367

I. G. Murgulescu und *C. Drăgulescu*, Über die Abweichung des Äquivalentvolumens von dem Umschlagsvolumen bei den potentiometrischen Titrationen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 10. 39) . . 375

A. Skrabal, Zur alkalischen Verseifung des Polyvinylacetates. (Eingegangen am 9. 10. 39) 389

A. Glazunov, *O. Starosta* und *V. Vondrášek*, Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode bei der Elektrolyse komplexer Salze. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 6. 11. 39) 393

Bücherschau.

Julius Meyer, Einführung in die Chemie für Studierende technischer Berufe 400
C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst 401
W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. 1. Aufl. 402
H. G. S. Snijder, Periodiek Systeem der Elementen met Handleiding 403
J. Kuprianoff, Die feste Kohlensäure (Trockeneis), Herstellung und Verwendung 403

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

C. Montfort, Die Photosynthese brauner Zellen im Zusammenwirken von Chlorophyll und Carotinoiden. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 39.)

F. Halla, Berechnung freier Bildungsenergien aus dem ternären Zustandsdiagramm. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 12. 39.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Hansastr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion.

Von

G. Jander und H. Spandau[1]).

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 39.)

Vergleicht man die Ergebnisse der Bestimmungen von Molekular- und Ionengewichten, die nach der Dialysemethode von BRINTZINGER und nach der Methode der freien Diffusion erhalten werden, so zeigt sich in vielen Fällen nicht die zu erwartende Übereinstimmung. Besonders auffallende Unterschiede sind bei einigen Isopolysäuren beobachtet worden. Es wird die Frage untersucht, wie diese unterschiedlichen Resultate der beiden verwandten Verfahren zur Molekülgrößenbestimmung zu erklären sind. Dabei erweist es sich als notwendig, die Grundlagen der Dialysemethode systematisch zu überprüfen und im besonderen festzustellen, von welchen Größen der Dialysekoeffizient abhängig ist.

Es ergibt sich, daß die von BRINTZINGER benutzten „Cellophan"- und „Cuprophan"-Membranen als Dialysiermembranen ungeeignet sind, da ihr mittlerer Porenradius viel zu klein ist, um eine ungehinderte Dialyse zu gewährleisten: Mit wachsender Molekülgröße wird die Wanderung der Teilchen durch die Poren in zunehmendem Maße stärker behindert. Versuche mit „Cella-Filtern", deren mittlerer Porenradius 25 mal so groß ist wie derjenige der Cellophan- und Cuprophanmembranen, liefern Ergebnisse, die mit denen der Methode der freien Diffusion übereinstimmen.

Wenn man die Dialysemethode also zur Molekulargewichtsbestimmung benutzen will, so hat man darauf zu achten, daß man stets solche Membranen verwendet, die genügend weitporig sind, d. h. deren Porendurchmesser groß ist im Vergleich zu dem Durchmesser der wandernden Teilchen.

I. Allgemeine Grundlagen und Problemstellung.

1. Die Methoden der Molekular- und Ionengewichtsbestimmung gelöster Stoffe.

Zur Bestimmung der Molekülgröße eines Stoffes, der in irgendeinem Lösungsmittel gelöst vorliegt, existieren eine ganze Anzahl verschiedener Methoden. So kann man z. B. den osmotischen Druck der Lösung oder ihren Dampfdruck, ihren Siedepunkt oder ihren Gefrierpunkt messen und aus dieser Beobachtung unter Heranziehung des entsprechenden Wertes des reinen Lösungsmittels die Molarität der

[1]) [D 9.] Dissertation H. SPANDAU, Greifswald 1939.

Lösung bestimmen. Aus der Molarität und der Menge des gelösten Stoffes läßt sich dann das Molekulargewicht berechnen.

Alle diese „klassischen" Methoden der Molekulargewichtsbestimmung — osmotischer Druck, Ebullioskopie, Kryoskopie usw. — beruhen darauf, daß man die Anzahl der in der Lösung befindlichen Einzelteilchen der gelösten Substanz ermittelt. Das hat zur Voraussetzung, daß die Lösung nur Teilchen desjenigen Stoffes, für den man sich interessiert, enthält und daß alle diese Teilchen gleich schwer sind. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so findet man nur ein mittleres Molekulargewicht. Wenn gar in einer Lösung verschiedene Substanzen mit verschiedenen Molekulargewichten vorliegen, so ist es unmöglich, nach den klassischen Methoden das Einzelmolekulargewicht irgendeiner der Komponenten festzustellen.

Ferner lassen sich die osmotischen Verfahren in all den Fällen, in denen es sich um die Bestimmung sehr großer Molekulargewichte handelt, also z. B. bei den hochmolekularen Naturstoffen der organischen Chemie, nicht anwenden, weil hier die osmotischen Effekte außerordentlich klein sind und daher nicht mit genügender Genauigkeit gemessen und ausgewertet werden können. Da in diesen praktisch wichtigen und häufig vorkommenden Fällen die osmotischen Methoden versagen, hat man nach anderen Möglichkeiten zur Bestimmung der Molekülgröße gelöster Stoffe gesucht und auch einige Verfahren, die wenigstens in dem einen oder anderen Fall mit Erfolg benutzt werden können, gefunden und entwickelt. So hat man unter anderem die zu untersuchende Lösung dem Zentrifugalfeld einer Ultrazentrifuge ausgesetzt und aus der beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeit bzw. der Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes Rückschlüsse auf die Teilchengröße gezogen. Auf diese Weise hat besonders THE SVEDBERG das Molekulargewicht einiger hochmolekularer Naturstoffe aufklären können. Eine weitere Methode, die gleichfalls bei der Aufklärung der Chemie der organischen Hochmolekularen verwendet wurde, ist die Molekülgrößenbestimmung auf Grund von Viscositätsmessungen.

Zur Untersuchung solcher Lösungen, in denen Stoffe verschiedenen Molekulargewichtes nebeneinander vorliegen, hat man hauptsächlich die „Diffusionsmethode" in ihren verschiedenen Ausführungsformen angewandt. In neuester Zeit ist die „Dialysenmethode" an ihre Seite getreten. Da diese Arbeit die Untersuchung der Brauchbarkeit der Dialysenmethode zum Ziel hat und da die Dialysen-

methode als eine Abart der Diffusionsmethode aufzufassen ist, sollen im folgenden zunächst die Grundlagen und allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Methode der freien Diffusion behandelt werden.

2. Die Methode der freien Diffusion.

Als Diffusion bezeichnet man die Wanderung eines gelösten Stoffes, die beim Vorliegen von Konzentrationsunterschieden innerhalb einer Lösung in Gebiete niederer Konzentration hinein erfolgt. Die Ursache der Diffusion ist das Bestreben eines jeden gelösten Stoffes, sich in dem gesamten, ihm durch das Lösungsmittel zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig zu verteilen. Je mehr Lösungsmittel man bei gleichbleibender Menge des gelösten Stoffes anwendet, um so weitgehender erfolgt die Verteilung. Überschichtet man z. B. irgendeine Lösung vorsichtig mit dem reinen Lösungsmittel, so daß keine Durchmischung stattfindet, so stellt man nach einiger Zeit fest, daß die anfangs scharfe Trennungslinie der beiden Schichten sich verschiebt und verwischt, d. h. daß der gelöste Stoff entgegen seiner Schwerkraft nach oben in das Lösungsmittel hineinwandert; zum Schluß des Diffusionsvorganges liegt eine völlig homogene Lösung vor.

Die Diffusion erfolgt bei verschiedenen Substanzen im allgemeinen verschieden schnell. Ein Maß für die Geschwindigkeit, mit welcher der Konzentrationsausgleich stattfindet, ist die „Diffusionskonstante“ D, die also für den gelösten Stoff eine charakteristische Größe ist. Die allgemeine Gesetzmäßigkeit, nach der jeder Diffusionsvorgang verläuft, stellt die folgende Differentialgleichung dar:

$$\frac{dS}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx}. \tag{1}$$

In diesem von Fick abgeleiteten Gesetz bedeutet dc/dx das Konzentrationsgefälle der Lösung in der Richtung x, q den Querschnitt des Gefäßes und dS/dt diejenige Menge des gelösten Stoffes, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q diffundiert. Auf Grund der Differentialgleichung kann die Diffusionskonstante D definiert werden als diejenige Substanzmenge dS, die bei einem Konzentrationsgefälle $dc/dx = 1$ in der Zeiteinheit $dt = 1$ Tag durch die Einheit des Querschnittes $q = 1$ cm² wandert.

Die Diffusionskonstante D steht nun in Beziehung zur Größe des wandernden Teilchens: Je größer das Molekül des gelösten Stoffes ist, um so kleiner ist die Diffusionskonstante. Den mathematischen

Ausdruck für diese Beziehung gibt die von RIECKE empirisch gefundene Gleichung:

$$D \cdot \sqrt{M} = \text{const}, \tag{2}$$

d. h. das Produkt aus der Diffusionskonstanten einer Substanz und der Wurzel aus ihrem Molekulargewicht ist eine Konstante, die nach RIECKE den Wert 6·4 haben soll. In Wahrheit ist diese Zahl jedoch keine Universalkonstante, sondern schwankt um den Wert 6·4 innerhalb gewisser Grenzen, wobei für chemisch verwandte Stoffe gleiche Werte gefunden werden. Daher ist es korrekter, der RIECKEschen Gleichung die folgende Form zu geben:

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2} \tag{3}$$

und sie nur auf chemisch ähnliche Substanzen anzuwenden. Die RIECKEsche Beziehung bietet also die Möglichkeit, Molekulargewichte gelöster Substanzen durch Messung ihrer Diffusionskonstanten zu berechnen. Man hat die Diffusionskonstante D_1 desjenigen Stoffes, für dessen Molekülgröße man sich interessiert, zu messen und ferner die Diffusionskonstante D_2 eines chemisch ähnliches Stoffes von bekanntem Molekulargewicht M_2. Dann berechnet sich das unbekannte Molekulargewicht zu:

$$M_1 = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^2 \cdot M_2 . \tag{4}$$

Der Wert der Diffusionskonstanten ist außer von dem wandernden Stoff noch von zwei weiteren Größen abhängig: von der Temperatur und der Zähigkeit der Lösung. Die Diffusion erfolgt um so schneller, je höher die Temperatur ist, und zwar beträgt der Temperaturkoeffizient der Diffusionskonstanten $+2{\cdot}6\,\%$ pro Grad Temperaturerhöhung. Man muß daher Diffusionskonstanten, die man miteinander vergleichen will, bei derselben Temperatur bestimmen bzw. auf gleiche Temperatur umrechnen. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Zähigkeit z der Lösung ist leicht zu beheben dadurch, daß man stets das Produkt $D \cdot z$ betrachtet. Wenn man nämlich die D-Werte einer Substanz in Lösungsmitteln verschiedener Zähigkeit mißt, so findet man, daß zwar die Diffusionskonstanten sich mit der Zähigkeit ändern, daß aber das Produkt $D \cdot z$ immer konstant ist[1]).

Ist die gelöste Substanz ein Elektrolyt, so haben im allgemeinen Anion und Kation verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, also

[1]) Eine selbstverständliche Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß die verschiedenen Lösungsmittel die Molekülgröße des gelösten Stoffes nicht verändern.

auch verschiedene Diffusionskonstanten. Trotzdem wandern sie aber in wässeriger Lösung mit der gleichen, mittleren Geschwindigkeit, da anderenfalls infolge ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung ein Potential in der Lösung entstehen würde. Man spricht daher von einer elektrostatischen Verkettung der Ionen. Durch einen Kunstgriff gelingt es, die elektrostatische Verkettung von Anion und Kation zu lösen, und zwar dadurch, daß man den diffundierenden Elektrolyten nicht in reinem Wasser, sondern in der wässerigen Lösung eines anderen Elektrolyten wandern läßt. Wie Abegg und Bose[1]) gezeigt haben, muß dieser sogenannte „Fremdelektrolyt" im großen Überschuß, mindestens im zehnfachen Überschuß, vorliegen, damit Anion und Kation unabhängig voneinander mit der ihnen eigenen Wanderungsgeschwindigkeit diffundieren. Durch Benutzung eines Fremdelektrolyten ist es also möglich, mittels Diffusion Ionengewichte zu bestimmen.

Zur praktischen Durchführung der Diffusionsmessungen benutzt man meistens die Apparatur von Oeholm[2]), die in der Literatur schon mehrfach beschrieben ist[3]). Ein Diffusionsversuch in der Anordnung von Oeholm dauert je nach der Molekülgröße der diffundierenden Substanz mehrere Tage oder mehrere Wochen. Wegen der langen Versuchsdauer müssen für das Gelingen des Diffusionsversuches die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Das zu bestimmende Molekulargewicht muß zeitlich konstant sein. Die diffundierenden Stoffe dürfen sich während des Diffusionsversuches nicht zersetzen.

2. Der Diffusionszylinder muß an einem völlig erschütterungsfreien Ort stehen, da Erschütterungen eine Durchmischung der einzelnen Schichten hervorrufen würden.

3. Während der gesamten Dauer des Diffusionsversuches müssen die Lösungen, bzw. am besten der ganze Raum, in dem das Diffusionsgefäß steht, auf konstanter Temperatur gehalten werden, da — wie oben erwähnt — die Diffusionskonstante stark temperaturabhängig ist.

Während von diesen drei Voraussetzungen die letzten beiden natürlich erfüllt werden können, ist die erste Bedingung bedeutend unerfreulicher, da alle relativ unbeständigen Substanzen, also solche,

[1]) Abegg und Bose, Z. physik. Chem. **30** (1899) 545. [2]) L. W. Oeholm, Z. physik. Chem. **70** (1910) 378. [3]) Z. B.: G. Jander und H. Schulz, Kolloid-Z., Erg.-Bd. **36** (1925) 113.

die sich im Laufe von Tagen zersetzen bzw. ihre Molekülgröße ändern, nach der Oeholmschen Methode nicht untersucht werden können. Um auch derartig leicht zersetzliche Stoffe der Molekulargewichtsbestimmung mittels Diffusion zugänglich zu machen, hat man sich bemüht, die Methode von Oeholm so abzuändern, daß ein einzelner Versuch in kürzerer Zeit — etwa in wenigen Stunden an Stelle von Tagen oder Wochen — durchgeführt werden kann. Da der Konzentrationsausgleich innerhalb der verschiedenen Schichten des Diffusionsgefäßes um so schneller erfolgt, je kürzer der Diffusionsweg ist, d. h. je kleiner die Höhe der Schichten ist, kann man dadurch zu einer kürzeren Versuchsdauer gelangen, daß man die Schichthöhe möglichst gering wählt. In der Tat hat man diesen Weg auch eingeschlagen und Mikrodiffusionsmethoden entwickelt. Sie alle haben aber den Nachteil, daß die Apparatur sehr viel komplizierter wird und daß die Konzentrationsbestimmung oder die Trennung der Schichten Schwierigkeiten bereitet.

Zur Verkleinerung des Diffusionsweges und damit zur Beschleunigung des Konzentrationsausgleiches gibt es noch eine grundsätzlich andere Möglichkeit; ihr Prinzip besteht darin, daß man die Lösung und das reine Lösungsmittel durch eine poröse Membran trennt und dafür sorgt, daß sich der Diffusionsvorgang lediglich in den Poren der Membran abspielt. Für eine derartige Versuchsanordnung müssen zunächst einmal zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die benutzte Membran muß permeabel sein, d. h. die Poren des Kapillarsystems müssen genügend weit sein, damit die Wanderung der Moleküle oder Ionen des gelösten Stoffes durch sie erfolgen kann.

2. Das Konzentrationsgefälle soll nur innerhalb der Membranporen bestehen, d. h. in jedem der beiden Flüssigkeitsräume, die durch die Membran getrennt sind, dürfen keine Konzentrationsunterschiede auftreten.

Den Vorgang der Wanderung eines gelösten Stoffes durch eine Membran hindurch bezeichnet man als Dialyse oder Permeation. Bisher sind zwei Typen von Apparaturen zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Dialysenmethode entwickelt und benutzt worden. Bei der einen Methode, die von Northrop und Anson[1]) ausgearbeitet ist, verwendet man eine Glasfilterplatte als poröse Wand,

[1]) Northrop und Anson, J. Gen. Physiol. **12** (1929) 543.

welche die beiden Lösungen voneinander trennt. BRINTZINGER, der die andere Apparatur zuerst angegeben hat[1]), benutzt bedeutend feinporigere Kapillarsysteme, nämlich Cellulosemembranen.

3. Die Dialysenmethode von BRINTZINGER.

Die Versuchsanordnung, die von BRINTZINGER für die Durchführung von Dialyseversuchen für zweckmäßig gehalten wird[2]), zeigt schematisch die Abb. 1.

Eine Glaswanne von etwa 7 l Inhalt ist als Thermostat eingerichtet. In diesem Gefäß befinden sich etwa 5 l des reinen Lösungsmittels (Außenlösung *A*). In einer Öffnung der Holzplatte, die das Aquarium bedeckt, ist ein kleiner Glaszylinder, das „Dialysiergefäß", eingehängt, und zwar derart, daß der Boden des Dialysiergefäßes, der aus einer Cellulosemembran besteht, die Flüssigkeitsoberfläche der Außenlösung gerade berührt. Das Dialysiergefäß enthält die zu untersuchende Lösung, von der etwa 40 cm³ eingefüllt werden (Innenlösung *I*). Die Rührer haben den Zweck, in einem jeden der beiden Flüssigkeitsräume, die durch die Membran getrennt sind, das Auftreten von Konzentrationsunterschieden zu verhindern.

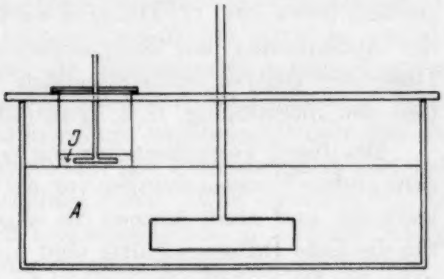

Abb. 1. Dialyseapparatur von BRINTZINGER.

Als Dialysiermembranen empfiehlt BRINTZINGER besonders zwei Produkte, die unter dem Namen „Cellophan" bzw. „Cuprophan" im Handel erhältlich sind[3]). Es handelt sich dabei um Cellulosemembranen, die in verschiedener Dicke (10 bis 100 μ) in Form großer Bogen technisch hergestellt werden. Das Befestigen der Membran an dem Dialysiergefäß geschieht derart, daß man die Membran vor dem Aufspannen zunächst einige Stunden in destilliertem Wasser liegen läßt, sie danach im feuchten, gequollenen Zustand glatt und faltenfrei über die Öffnung des Glaszylinders legt und mittels

[1]) H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927) 145; **172** (1928) 426; **184** (1929) 98; **196** (1931) 33. [2]) H. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 415. [3]) Cellophan von der Firma Kalle & Co. (Wiesbaden-Biebrich) und Cuprophan von der Firma Bemberg (Wuppertal).

mehrerer Gummiringe oder eines Bindfadens festhält. Zu diesem Zweck ist der Glaszylinder an seinem unteren Ende rund geschliffen und enthält eine Rille im Abstand von 1 bis 2 cm vom unteren Rande.

Da ein Konzentrationsgefälle nur innerhalb der Poren der Membran existiert, wandert die gelöste Substanz infolge ihrer Verdünnungstendenz durch die Poren aus der Innenlösung in die Außenlösung hinein. Infolgedessen sinkt die Konzentration der Lösung im Dialysiergefäß allmählich ab, und die Konzentration der Außenlösung an der dialysierenden Substanz steigt langsam an. Wie die obigen Mengenangaben zeigen, hat BRINTZINGER das Volumen der Außenlösung gegenüber dem der Innenlösung außerordentlich groß gewählt (etwa 100 : 1). Dadurch wird erreicht, daß die Konzentration der Außenlösung am dialysierenden Stoff während der gesamten Dauer der Dialyse vernachlässigbar klein gegenüber der Konzentration der Innenlösung, d. h. praktisch Null, bleibt.

Bei dieser Versuchsanordnung von BRINTZINGER liegen natürlich ganz andere Voraussetzungen vor, als bei der OEHOLMschen Diffusionsmethode, und somit können die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die für die freie Diffusion gültig sind, nicht ohne weiteres auf den Vorgang der Dialyse übertragen werden. Denn es ist keineswegs selbstverständlich, daß für die Wanderung des gelösten Stoffes durch die Membrankapillaren das herrschende Konzentrationsgefälle als treibende Kraft allein maßgebend ist. Selbst wenn das FICKsche Diffusionsgesetz für den Diffusionsvorgang innerhalb jeder einzelnen Pore noch gültig sein sollte, so ist dennoch wegen unserer Unkenntnis über den Aufbau der Membranen eine rein theoretische Lösung des Dialyseproblems nicht möglich. Vielmehr mußte man experimentell feststellen, nach welchem Gesetz der Dialysevorgang erfolgt. BRINTZINGER fand, daß unter den oben beschriebenen Voraussetzungen die Konzentration der Innenlösung mit der Zeit exponentiell abnimmt, d. h. daß gilt:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}. \tag{5}$$

Hierin bedeutet c_0 die Anfangskonzentration der Innenlösung und c_t die Konzentration der Innenlösung zur Zeit t und e die Basis der natürlichen Logarithmen; λ ist eine für den dialysierenden Stoff in gewisser Weise charakteristische Größe, die BRINTZINGER als „Dialysekoeffizienten" bezeichnet. Dadurch, daß man die Konzentration der Innenlösung zu zwei verschiedenen, bekannten Zeit-

punkten bestimmt, kann man also den Dialysekoeffizienten λ berechnen nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}. \tag{6}$$

Es erhebt sich nun die Frage: Welche Beziehung besteht zwischen dem Dialysekoeffizienten einer Substanz und ihrem Molekulargewicht? Bereits oben wurde erwähnt, daß der Dialysekoeffizient ähnlich der Diffusionskonstanten für den betreffenden Stoff eine charakteristische Größe ist. Indessen ist λ im Gegensatz zu D keine Stoffkonstante. Das ist ja selbstverständlich, da die Wanderung der Teilchen der gelösten Substanz durch die Poren einer Membran erfolgt und diese Membran mit ihren speziellen Eigenschaften auf die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleiches von Einfluß ist. Eine Membran ist nun einmal kein wohldefiniertes, genau zu reproduzierendes Gebilde, vielmehr sind die Eigenschaften solcher Kapillarsysteme, wie sie die Cellulosefolien darstellen, innerhalb sehr weiter Grenzen variabel. Derartige veränderliche Membraneigenschaften sind z. B. die Membrandicke, die Porenzahl pro Flächeneinheit und auch der Radius und die Form der einzelnen Poren. Es ist offensichtlich, daß die Konzentrationsabnahme der Innenlösung um so schneller erfolgt, je dünner die Membran ist oder je mehr Poren sie enthält oder je größer ihr mittlerer Porendurchmesser ist. Ferner ist von Einfluß auf die Dialysiergeschwindigkeit die sogenannte „spezifische Oberfläche" des Dialysegefäßes; man versteht darunter das Verhältnis der Membranoberfläche zum Flüssigkeitsvolumen der Innenlösung. Der Dialysekoeffizient ist der spezifischen Oberfläche direkt proportional. Daß ferner der Dialysekoeffizient von der Temperatur und der Zähigkeit der Lösung abhängig ist, ist nicht weiter verwunderlich, da bereits der Wert der Diffusionskonstanten von diesen beiden Größen abhängt.

Es existieren also eine ganze Reihe von Faktoren, die den Wert des Dialysekoeffizienten bestimmen. Trotzdem lassen sich aber aus dem Dialysekoeffizienten gewisse Folgerungen auf die Molekülgröße des dialysierenden Stoffes ziehen. Hat man nämlich die λ-Werte verschiedener Substanzen unter völlig gleichen Versuchsbedingungen gemessen, also in derselben Apparatur und demselben Lösungsmittel, mit der gleichen Membran und der gleichen spezifischen Oberfläche, so soll nach Brintzinger eine der Rieckeschen Gleichung analoge Beziehung gelten, nämlich:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}. \tag{7}$$

Auf Grund dieser Beziehung kann man das unbekannte Molekulargewicht irgendeiner Substanz ermitteln, dadurch, daß man ihren Dialysekoeffizienten bestimmt und ferner in der gleichen Apparatur den λ-Wert einer Vergleichssubstanz von bekannter Molekülgröße. Dann ist das unbekannte Molekulargewicht gleich:

$$M_1 = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^2 \cdot M_2. \tag{8}$$

Mit der Dialysenmethode kann man — genau so wie mit der Methode der freien Diffusion — auch Ionengewichte bestimmen. Man hat dann an Stelle des reinen Lösungsmittels die Lösung eines Fremdelektrolyten zu verwenden, d. h. die Außenlösung besteht aus der Fremdelektrolytlösung, die Innenlösung hat hinsichtlich des Fremdelektrolyten die gleiche Konzentration und enthält außerdem den zu untersuchenden Elektrolyten, dessen Normalität höchstens den zehnten Teil der Fremdelektrolytnormalität betragen darf.

4. Vergleich der Dialysenmethode mit der Methode der freien Diffusion.

Es ist offensichtlich, daß die Dialysenmethode von BRINTZINGER gegenüber den meisten anderen neueren Verfahren zur Molekülgrößenbestimmung gelöster Stoffe große Vorzüge aufweist. So ist die Apparatur nicht kostspielig und die Durchführung eines Dialyseversuches recht einfach — zwei Vorteile gegenüber der Methode von SVEDBERG[1]). Im Vergleich mit der Methode der freien Diffusion erscheinen als Vorteile die Unabhängigkeit von einem temperaturkonstanten, erschütterungsfreien Raum und ganz besonders die wesentlich kürzeren Versuchszeiten. Während ein Diffusionsversuch günstigstenfalls mehrere Tage, bei großen Molekulargewichten sogar Wochen dauert, ist eine entsprechende Dialyse in Bruchteilen einer Stunde oder zumindest in einigen Stunden beendet. Wie schon erwähnt, ist das von großem Interesse, sofern es sich um die Molekulargewichtsbestimmung wenig beständiger Substanzen handelt.

Wie steht es nun mit den Ergebnissen, die man einerseits nach der Dialysenmethode von BRINTZINGER und andererseits nach irgendeinem anderen Verfahren, das zur Molekülgrößenbestimmung bereits als brauchbar anerkannt ist, erhalten hat? Am zweckmäßigsten wäre es natürlich, die Ergebnisse der Dialysen mit denen der freien Diffusion

[1]) Andererseits soll nicht verkannt werden, daß in manchen Fällen, bei denen Dialyseversuche undurchführbar sind, das Verfahren von SVEDBERG unschätzbare Dienste leistet.

zu vergleichen, da diese beiden Methoden so nah verwandt sind. Leider ist aber trotz der großen Zahl von Arbeiten von BRINTZINGER ein Vergleich der Ergebnisse nur in den wenigsten Fällen möglich, weil die meisten der von BRINTZINGER untersuchten Substanzen nach anderen Methoden nicht untersucht sind. Lediglich die Dialysekoeffizienten einiger Isopolysäuren — Wolframsäuren, Molybdänsäuren und Vanadinsäuren — können mit den entsprechenden Diffusionskonstanten, die von G. JANDER und Mitarbeitern gemessen wurden, verglichen werden. Dabei zeigt sich nun, daß von einer Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden keineswegs die Rede sein kann. Die gefundenen Unterschiede sind vielmehr so wesentlich, daß sie die Anwendbarkeit der Dialysenmethode überhaupt in Frage stellen; sie sollen daher im folgenden an Hand von Gegenüberstellungen eingehend besprochen werden.

Für das System der Wolframsäuren sind die Ergebnisse der Diffusionen[1]) und der Dialysen[2]) in der Tabelle 1 einander gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Diffusionskonstanten der Wolframate (G. JANDER, 1929 und 1932).

		p_H	D_{18}	$(D_x/D_1)^2$
1. Monowolframate:	WO_4^{2-}	14—8	0·574	
2. Parawolframate:	$HW_6O_{21}^{5-}$	6—4	0·259	1 : 4·9
3. Metawolframate:	$H_3W_6O_{21}^{3-}$	4—1·5	0·259	1 : 4·9

Dialysekoeffizienten der Wolframate (BRINTZINGER, 1931).

		p_H	λ_{18}	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$
1. Monowolframate:	WO_4^{2-}	8·0—6·5	0·313	
2. Hexawolframate:	$W_6O_{21}^{6-}$	6·5—4·5	0·131	1 : 5·7

Dialysekoeffizienten der Wolframate (BRINTZINGER, 1935).

		p_H	λ_{18}	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$
1. Monowolframate:	WO_4^{2-}	8·0—7·5	0·2795	
2. Hexawolframate:	$W_6O_{21}^{6-}$	7·0—6·0	0·1162	1 : 5·8
3. Dodekawolframate:	$W_{12}O_{39}^{6-}$	5·0—4·5	0·0845	1 : 11·0

[1]) G. JANDER und K. F. JAHR, Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte, Kolloid-Beih. **41** (1935) 18 bis 27. Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 136; **208** (1932) 151. [2]) H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 55. H. BRINTZINGER und RATARANAT, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 97.

Auf Grund von Diffusionsversuchen, konduktometrischen, potentiometrischen Titrationen sowie aus Messungen der Lichtabsorption hat man bezüglich des Verhaltens von wässerigen verdünnten Wolframatlösungen die folgenden Feststellungen gemacht: In alkalischer Lösung sind die Wolframate in ein zweifach negativ geladenes $WO_4 \cdot aq$-Anion und das zugehörige Kation dissoziiert. Da nur ein Wolframatom im Anion enthalten ist, spricht man von „Monowolframat"-Lösungen. Ändert man durch Zugabe irgendeiner Mineralsäure die Wasserstoffionenkonzentration dieser Lösungen, so findet eine Aggregation der Wolframsäure statt; in schwachsauren Lösungen ($p_H = 6-4$) liegen die Ionen der Parawolframate $(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$ vor, in stärker sauren Lösungen ($p_H = 4-1{\cdot}5$) dagegen die Ionen der Metawolframate $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$. Beide in saurer Lösung beständigen Wolframationen sind, wie man aus den Formeln erkennt, die Ionen einer Hexawolframsäure; sie unterscheiden sich also nicht hinsichtlich ihres Ionengewichtes; das zeigt auch die Gleichheit ihrer Diffusionskonstanten D_{16}, deren Werte für eine Temperatur von 16° C angegeben sind. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist das Verhältnis der Quadrate der Diffusionskonstanten, also gemäß Gleichung (4) das Verhältnis der Ionengewichte der nichtaggregierten zu der aggregierten Säure, eingetragen. Diese Verhältniszahlen kennzeichnen den scheinbaren Aggregationsgrad der verschiedenen Wolframsäuren. Das Hexawolframation ist also 4·9mal so schwer wie das Monowolframation; daß nicht genau das Verhältnis 1 : 6 gefunden wurde, wie man das nach den angegebenen Formeln berechnen würde, liegt offensichtich daran, daß die Wolframationen in wässeriger Lösung mehr oder weniger stark hydratisiert sind.

Betrachten wir jetzt die entsprechenden Dialysekoeffizienten! Hierüber existieren zwei Veröffentlichungen von Brintzinger, deren beider Ergebnisse in der Tabelle 1 gesondert aufgeführt sind. Die Tabelle enthält wieder Angaben über die Wasserstoffionenkonzentration der Wolframatlösungen, bei der die Dialysen durchgeführt wurden, ferner die gefundenen Dialysekoeffizienten, die bei 18° C gemessen wurden, und das Verhältnis der Quadrate der Dialysekoeffizienten. Die letzte Spalte ist hier von besonderem Interesse. Wie man sieht, ist das Verhältnis der Dialysekoeffizienten ein gänzlich anderes als das der entsprechenden Diffusionskonstanten. An Stelle des Verhältnisses 1 : 4·9, wie es die Diffusionen für die Molekulargewichte von Mono- zu Hexawolframat ergeben hatten, findet

Brintzinger das Verhältnis 1 : 5·7 bzw. 1 : 5·8. Dieser Unterschied zwischen den Resultaten der Diffusionen und Dialysen beträgt fast 20%. Darüber hinaus gibt Brintzinger in seiner zweiten diesbezüglichen Veröffentlichung (1935) sogar das Verhältnis 1 : 11·0 an, und zwar für ein p_H-Gebiet (5·0 bis 4·5), in welchem mittels Diffusion gleichfalls das niedrige Verhältnis 1 : 4·9 gefunden ist. Aus diesen letzten Versuchen hat Brintzinger den Schluß gezogen, daß die Wolframsäure in dem betreffenden Bereich der Wasserstoffionenkonzentration 12fach aggregiert sei, daß hier also eine „Dodekawolframsäure" vorläge.

Ganz ähnliche Unterschiede sind auch für das System der Molybdänsäuren hinsichtlich ihrer Diffusionskonstanten[1]) und Dialysekoeffizienten[2]) festzustellen. G. Jander hat aus den Ergebnissen der verschiedensten Untersuchungsmethoden — Diffusionen, konduktometrischen und potentiometrischen Titrationen usw. — geschlossen, daß die Ionen der Monomolybdänsäure $(MoO_4 \cdot aq)^{2-}$, die in alkalischen Lösungen vorliegen, beim Ansäuern der Lösungen aggregieren; dabei entstehen zunächst im schwachsauren Gebiet ($p_H = 5 - 1{\cdot}75$) die Ionen einer Hexamolybdänsäure $(H_3Mo_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$, während schließlich in stärker sauren Lösungen ($p_H = 1{\cdot}5 - 1{\cdot}0$) eine Dodekamolybdänsäure $(H_7Mo_{12}O_{21} \cdot aq)^{3-}$ beständig ist. In dem ersten Abschnitt der Tabelle 2 sind die bei 16° C gemessenen Diffusionskonstanten D_{16} der verschiedenen Molybdänsäuren sowie das Verhältnis ihrer Quadrate angegeben. Das Verhältnis der Ionengewichte der nichtaggregierten zu den aggregierten Molybdaten ist also auf Grund der Diffusionsversuche 1 : 4 bzw. 1 : 7·5, ebenfalls wieder nicht genau 1:6 bzw. 1:12 wegen der Hydratation der Ionen, die prozentual am Gewicht der leichteren mehr ausmacht.

Über die Dialysekoeffizienten der Molybdänsäuren gibt es wieder zwei Arbeiten von Brintzinger; die Resultate dieser beiden Veröffentlichungen sind in dem 2. und 3. Teil der Tabelle 2 zusammengestellt. In der 1931 erschienenen Arbeit glaubte Brintzinger die Existenz einer dreifach aggregierten Molybdänsäure nachgewiesen zu haben; sie sollte bei der Aggregation der Monomolybdate zunächst entstehen, sich also zwischen die Stufen der Monomolybdänsäure und

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, loc. cit., S. 27 bis 35, ferner Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 383; **217** (1934) 65. [2]) H. und W. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 55. H. Brintzinger und C. Rataranat, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 97.

Tabelle 2.

Diffusionskonstanten der Molybdate (G. JANDER, 1930 und 1934).

		p_H	D_{18}	$(D_x/D_1)^2$
1. Monomolybdate:	MoO_4^{2-}	14—7·0	0·610	
2. Hexamolybdate:	$H_3Mo_6O_{21}^{3-}$	5—1·75	0·305	1 : 4·0
3. Dodekamolybdate:	$H_7Mo_{12}O_{41}^{3-}$	1·5—1·0	0·224	1 : 7·5

Dialysekoeffizienten der Molybdate (BRINTZINGER, 1931).

		p_H	λ_{18}	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$
1. Monomolybdate:	MoO_4^{2-}	8·0—6·5	0·400	
2. Trimolybdate:	$Mo_3O_{11}^{4-}$	6·0—5·0	0·221	1 : 3·3
3. Hexamolybdate:	$Mo_6O_{21}^{6-}$	4·5—2·0	0·168	1 : 5·7
4. Dodekamolybdate:	$Mo_{12}O_{41}^{10-}$	1·5—1·0	0·1185	1 : 11·4

Dialysekoeffizienten der Molybdate (BRINTZINGER, 1935).

		p_H	λ_{18}	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$
1. Monomolybdate:	MoO_4^{2-}	8·0—7·0	0·2712	
2. Hexamolybdate:	$Mo_6O_{21}^{6-}$	5·0—1·5	0·1144	1 : 5·6

der Hexamolybdänsäure einschieben und im p_H-Gebiet von 6·0 bis 5·0 beständig sein. In der späteren Arbeit wird dann festgestellt, daß der Trimolybdänsäure kein ausgesprochenes, breites Existenzgebiet zukomme und daß man nur vermuten könne, daß die Aggregation der Mono- zur Hexamolybdänsäure über die Tristufe verlaufe. Diese Frage ist indessen in diesem Zusammenhang nicht wesentlich, die Zahlen für die Dialysekoeffizienten der Trimolybdate sind nur der Vollständigkeit halber in die Tabelle 2 mit aufgenommen. Es interessiert hier vielmehr nur das Verhältnis der Quadrate der Dialysekoeffizienten; vergleichen wir es mit dem Verhältnis der entsprechenden Diffusionskonstanten! Man erkennt, auch hier ist das Verhältnis der Dialysekoeffizienten ein anderes, und zwar wieder ein größeres als das analoge der Diffusionskonstanten. Für das Ionengewichtsverhältnis der Monomolybdänsäure zur Hexamolybdänsäure findet BRINTZINGER 1 : 5·7 bzw. 1 : 5·6 statt 1 : 4 und für dasjenige der Mono- zur Dodekamolybdänsäure 1 : 11·4 statt 1 : 7·5.

Wie unterschiedlich die Ergebnisse der Dialysen und Diffusionen sind und wie verschieden die aus ihnen abgeleiteten Folgerungen für die Molekülgröße der Wolfram- bzw. Molybdänsäuren sind, zeigen die Abb. 2 und 3 besonders deutlich. Hier ist der scheinbare Aggregations-

grad, wie er sich aus den Diffusions- bzw. Dialyseversuchen berechnet, in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration graphisch dargestellt. Auf der Ordinate ist jeweils das Verhältnis der Diffusionsquadrate und der Dialysequadrate aufgetragen, während auf der Abszisse der p_H-Wert und die Existenzgebiete der einzelnen Säurestufen angegeben sind. Die ausgezogenen Geraden kennzeichnen die Ergebnisse der Diffusionen, die punktierten Linien die der Dialysen.

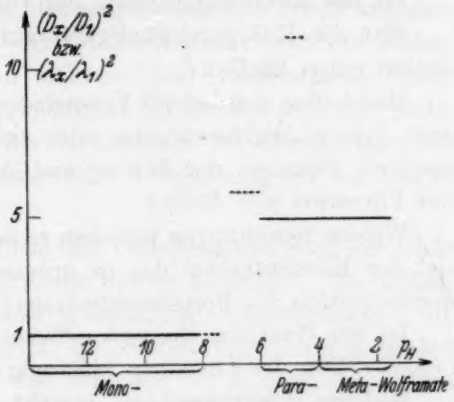

Abb. 2. Der scheinbare Aggregationsgrad der Wolframsäure.
——— nach Diffusionsmessungen.
- - - - nach Dialysemessungen.

Die schlechte Übereinstimmung der Resultate der beiden Methoden ist nur durch die Annahme zu erklären, daß die Dialysenmethode irgendwelche Fehlermöglichkeiten in sich trägt. Da es sehr bedauerlich wäre, wenn man die Dialysenmethode trotz ihrer mannigfachen Vorzüge infolge fehlerhafter Ergebnisse nicht anwenden könnte, ist es das Ziel dieser Arbeit, erstens einmal die Frage zu klären, wodurch die Fehler der Dialysenmethode bedingt werden, und zweitens festzustellen, ob die Fehler gegebenenfalls beseitigt oder vermieden werden können.

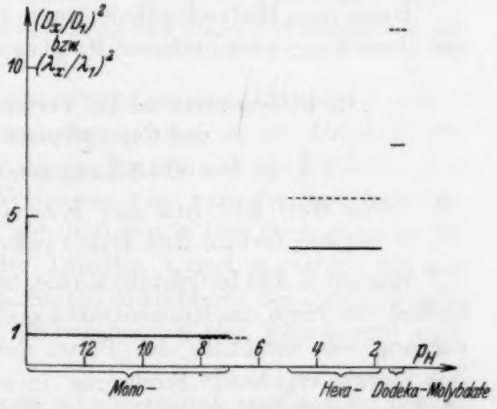

Abb. 3. Der scheinbare Aggregationsgrad der Molybdänsäure.
——— nach Diffusionsmessungen.
- - - - nach Dialysemessungen.

Diese Fragestellung machte es erforderlich, zunächst alle Voraussetzungen der Dialysenmethode und die von BRINTZINGER aufgestellten Gesetzmäßigkeiten gründlichst zu prüfen. Im einzelnen

wurden bei den durchgeführten Dialyseversuchen die folgenden Fragen untersucht:

Ist das Abklingungsgesetz der Dialyse gültig?

Hat die Rührgeschwindigkeit auf den Wert des Dialysekoeffizienten einen Einfluß?

Handelt es sich bei der Versuchsanordnung von BRINTZINGER um einen reinen Dialysevorgang oder spielt bei dem Konzentrationsausgleich zwischen der Innen- und Außenlösung auch die Osmose und Filtration eine Rolle?

Welche Beziehungen bestehen zwischen dem Dialysekoeffizienten und der Konzentration der zu untersuchenden Substanz sowie der Konzentration des Fremdelektrolyten?

Ist der Wert des Dialysekoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen abhängig?

Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Dialysekoeffizienten und dem Molekulargewicht des betreffenden Stoffes, d. h. gilt die von BRINTZINGER aufgestellte Gleichung (7)?

Welche Membranen sind als Dialysiermembranen zweckmäßig zu verwenden?

Kann man Dialysekoeffizienten miteinander vergleichen, die man bei Benutzung verschiedener Membranen gemessen hat?

II. Dialyseversuche bei Verwendung von Cellophan- und Cuprophanmembranen.

A. Das Abklingungsgesetz der Dialyse.

1. Über den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Größe des Dialysekoeffizienten.

Wie auf S. 330 festgestellt wurde, soll die Wanderung des gelösten Stoffes, die durch das Konzentrationsgefälle bedingt ist, beim Dialysevorgang nur innerhalb der Poren der Membran stattfinden. Die sich hieraus ergebende Forderung, in jedem der beiden Flüssigkeitsräumen, die durch die Membran getrennt sind, das Auftreten von Konzentrationsunterschieden zu verhindern, wird dadurch erfüllt, daß die Innen- und Außenlösung während des Dialyseversuches ständig gerührt wird. Da die Arbeiten von BRINTZINGER keine besonderen Vorschriften über die Art des Rührens enthalten, haben wir zunächst zum Antrieb der beiden Rührer die üblichen kleinen Rührmotoren verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß auf diese Weise keine reproduzierbaren Dialysekoeffizienten erhalten wurden. Die

Werte für λ schwankten um 10% und mehr, obwohl die Dialysen unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt wurden; diese Schwankungen waren — wenn überhaupt — so nur durch ungleichmäßiges Rühren zu erklären. Wir trieben daher nun die Rührer mit Synchronmotoren an und führten eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Dialysekoeffizienten von der Rührgeschwindigkeit durch, indem wir die Drehzahl des Rührers einerseits im Dialysiergefäß und andererseits in der Außenflüssigkeit von Dialyse zu Dialyse veränderten.

Bei diesen Versuchen[1]) wurde eine Cellophanmembran der Dicke 30 μ benutzt, die Membranoberfläche betrug 42·50 cm². Die Außenflüssigkeit bestand aus 5 l einer 1 norm. Natriumnitratlösung, die Innenlösung war ebenfalls 1 norm. an Natriumnitrat und außerdem 0·1 norm. an Natriumchlorid; das Volumen der Innenlösung betrug 42·50 cm³, d. h. wir arbeiteten bei einer spezifischen Oberfläche $F=1$. Die Versuchstemperatur war $23 \pm 0{\cdot}05°$ C. Die Dauer der Dialysen schwankte zwischen 20 Minuten und 1 Stunde. Die Chlorionenkonzentration der Innenflüssigkeit zu Beginn und am Ende der Dialyse wurde durch potentiometrische Titration mit einer wässerigen Silbernitratlösung bestimmt. Die Berechnung des Dialysekoeffizienten des Chlorions geschah nach Formel (6).

Die Ergebnisse dieser Dialysen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Bei den Versuchen 1 bis 4 ist die Drehzahl des Rührers in der Außenflüssigkeit die gleiche, nämlich 250 Umdrehungen pro Minute, während bei den Versuchen 5 bis 8 die Rührgeschwindigkeit im Dialysegefäß konstant gehalten wurde (100 Drehungen in der Minute). Die dritte Spalte der Tabellen 3 und 4 enthält die aus jeweils mehreren Dialysen bestimmten Mittelwerte des Dialysekoeffizienten sowie die maximalen Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert.

Die Tabellen 3 und 4 lassen erkennen, daß man um so höhere Werte für den Dialysekoeffizienten findet, je größer die Rührgeschwindigkeit in den beiden Flüssigkeiten ist. Die Tourenzahl der beiden Rührer über die in den Tabellen angegebenen Grenzen hinaus zu variieren, hatte keinen Sinn. Bei weiterer Herabsetzung der Drehgeschwindigkeit bestand nämlich die Gefahr, daß kein vollständiger

[1]) Beim Aufbau der Apparatur haben wir uns weitgehend an die Angaben von Brintzinger (Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 415) gehalten.

Tabelle 3. (Drehzahl des Rührers in der Außenlösung: 250 U./Min.)

Versuchs-Nr.	Drehzahl des Rührers im Dialysegefäß U./Min.	λ_{Cl}
1	35	0·806 ± 0·01
2	60	0·856 ± 0·016
3	100	0·906 ± 0·018
4	220	0·958 ± 0·019

Tabelle 4. (Drehzahl des Rührers im Dialysegefäß: 100 U./Min.)

Versuchs-Nr.	Drehzahl des Rührers in der Außenlösung U./Min.	λ_{Cl}
5	145	0·821 ± 0·012
6	220	0·865 ± 0·013
7	250	0·906 ± 0·018
8	400	0·958 ± 0·020

Konzentrationsausgleich in den Lösungen mehr stattfand; andererseits bildete sich bei weiterer Erhöhung in der Außenlösung ein saugender Trichter und im Dialysegefäß ebenfalls ein starker Trichter aus, der die spezifische Oberfläche in unkontrollierbarer Weise veränderte und ein Spritzen der Flüssigkeit an die Gefäßwandungen bewirkte.

Den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf den Dialysekoeffizienten glauben wir darauf zurückführen zu können, daß der Dialysevorgang nicht völlig auf die Membranporen beschränkt bleibt, sondern sich noch in den auf beiden Seiten der Membran adhärierenden Flüssigkeitsschichten abspielt und daß die Dicke dieser adhärierenden Schichten von der Geschwindigkeit des Rührens abhängig ist. Je schneller gerührt wird, um so dünner ist die adhärierende Schicht, d. h. um so kleiner ist der Diffusionsweg und um so größer muß der Dialysekoeffizient sein[1]).

Aus den Versuchen 1 bis 8 geht hervor, daß man auf eine absolute Konstanz der Rührgeschwindigkeit zu achten hat, wenn man Dialysekoeffizienten verschiedener Substanzen miteinander vergleichen und

[1]) Ähnliche Beobachtungen sind bereits bei der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe gemacht worden: Die Auflösungsgeschwindigkeit steigt mit wachsender Rührgeschwindigkeit, da die Dicke der an dem festen Stoff adhärierenden Flüssigkeitsschicht mit Erhöhung der Tourenzahl abnimmt (vgl. z. B.: L. Bruner und St. Tolloczko, Z. anorg. allg. Chem. **35** (1903) 23).

auf Grund der gemessenen λ-Werte Aussagen über die Molekülgröße der dialysierenden Teilchen machen will.

2. Dialyse, Osmose und Filtration.

Im letzten Abschnitt haben wir zur Berechnung des Dialysekoeffizienten des Chlorions bereits die Gleichung (6) benutzt:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}. \tag{6}$$

Diese Gleichung folgt aus dem Abklingungsgesetz der Dialyse, aus jenem Gesetz, welches die Konzentrationsabnahme der Innenlösung in Abhängigkeit von der Zeit t wiedergibt:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}. \tag{5}$$

Daß diese von BRINTZINGER gefundene Gesetzmäßigkeit Gültigkeit besitzt, ist schon mehrfach von anderer Seite bestätigt worden. Auch wir fanden, daß die nach Gleichung (6) berechneten Dialysekoeffizienten von der Dialysendauer t unabhängig waren. Allerdings ist es fraglich, ob die beobachtete zeitliche Konzentrationsabnahme, die der Formel (5) gehorcht, lediglich auf einen Diffusions- bzw. Dialysevorgang zurückzuführen ist. Man muß sich nämlich folgendes überlegen: Bei der Versuchsanordnung von BRINTZINGER ist irgendeine Lösung von dem reinen Lösungsmittel durch eine Membran getrennt; die Poren der Membran sind so groß, daß der gelöste Stoff durch die Poren hindurch in die Außenlösung wandern kann. Andererseits können erst recht die Moleküle des Lösungsmittels durch die Poren wandern, und zwar werden sie infolge des osmotischen Druckes von außen nach innen dringen. Beide Effekte, Dialyse und Osmose, können eine Konzentrationsabnahme der Innenflüssigkeit hervorrufen. Da nach den Vorschriften von BRINTZINGER die Membran die Außenflüssigkeit gerade berühren soll und die Lösung im Dialysegefäß eine Höhe von 1 cm besitzt, wirkt auf die Membran ein hydrostatischer Druck von 1 cm Wassersäule; infolge dieses hydrostatischen Druckes ist ein teilweises Ausfließen der Innenlösung denkbar. Eine solche Volumenänderung der Innenflüssigkeit während der Dialyse müßte aber die spezifische Oberfläche verändern, und damit auch einen Einfluß auf den Dialysekoeffizienten haben.

Diese Fragen sind bereits kürzlich in einer Arbeit von RATHJE[1]) aufgeworfen und untersucht worden. Die von RATHJE gemessenen

[1]) W. RATHJE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 880.

Volumenänderungen während der Dialyse, die auf Osmose und Filtration zurückzuführen sind, sind nicht unbeträchtlich, sie betragen bis zu 20%. Allerdings sind die Versuchsbedingungen, bei denen derartig große Effekte gemessen wurden, nicht die, wie sie bei BRINTZINGER vorliegen. Wir haben daher die osmotischen und Filtrationsversuche in Anlehnung an die Überlegungen von RATHJE wiederholt, aber unter Versuchsbedingungen, die denen der Dialysen genau entsprechen.

Man kann die Wirkung der Filtration allein feststellen, wenn sich innen und außen gleichkonzentrierte Lösungen befinden und die Flüssigkeitsniveaus der beiden Lösungen in verschiedener Höhe liegen. Wir wählten reines Wasser und einen Höhenunterschied der Innen- gegenüber der Außenlösung von 1·8 cm. Es wurden zwei Membransorten, „Cellophan 300" und „Cuprophan 15", untersucht. Die Versuchsergebnisse enthält die Tabelle 5. Man erkennt: Bei beiden Membranen ist die in 2 Stunden ausgeflossene Wassermenge recht gering, nämlich unter 1%. Da die Dialysen selbst bei sehr hohen Molekulargewichten nur maximal 2 bis 3 Stunden dauern, kann die Filtration also keinen wesentlichen Fehler des Dialysekoeffizienten hervorrufen. Überdies kann man die Filtration bei den Dialysen vollkommen ausschließen, dadurch, daß man für Niveaugleichheit in der Innen- und Außenlösung sorgt. Das ist bei allen unseren weiteren Dialysen geschehen.

Tabelle 5. Filtration infolge hydrostatischen Druckes.
(Innen- und Außenlösung: reines Wasser; hydrostatischer Druck: 1·8 cm Wassersäule.)

Membran	Membranfläche cm²	Volumen der Innenlösung zu Beginn cm³	Volumen der Innenlösung am Ende cm³	Zeit in Stunden	Filtrierte Wassermenge cm³
Cellophan 300	43·0	86·0	85·6	2	0·4
Cuprophan 15	47·1	94·2	93·6	2	0·6

Wir betrachten jetzt die durch den osmotischen Druck bedingten Volumenänderungen. Bei diesen Versuchen, die in der Tabelle 6 zusammengestellt sind, war das Flüssigkeitsniveau im Dialysiergefäß und das der Außenlösung gleich hoch, eine Filtration konnte also nicht stattfinden. Es wurden drei verschiedene Versuche, bei denen eine Cuprophanmembran als Dialysiermembran Verwendung fand,

durchgeführt. Die dabei beobachteten Volumenänderungen der Innenlösung sind in den letzten beiden Spalten der Tabelle 6 verzeichnet. Im ersten Versuch dialysierten wir eine 1 norm. Natriumchloridlösung gegen Wasser; die osmotisch bedingte Volumenzunahme ist recht beträchtlich, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Membranfläche nur 22 cm² betrug und die spezifische Oberfläche nur $F = 0{\cdot}25$ war. Beim zweiten Versuch war die Konzentration an Natriumchlorid nur $^1/_{10}$ derjenigen des Versuches 1; die Volumenänderungen sind gleichfalls auf etwa den zehnten Teil zurückgegangen. Beim dritten Versuch schließlich dialysierten wir eine $^1/_{10}$ norm. Natriumchloridlösung in einer 1 norm. Natriumnitratlösung; jetzt ist die Flüssigkeitszunahme der Innenlösung selbst nach 7 Stunden minimal und daher ohne merklichen Einfluß auf den Dialysekoeffizienten. Die Konzentrationsverhältnisse des dritten Versuches sind nun diejenigen, die bei den Dialysen von Elektrolyten im allgemeinen vorliegen. Infolgedessen kann die Osmose keinen wesentlichen Fehler bei der Bestimmung der Dialysekoeffizienten von Elektrolyten bewirken. Dagegen wird sich die Osmose bei den Dialysen von Nichtelektrolyten wegen des meist fehlenden Fremdelektrolytüberschusses stärker bemerkbar machen.

Tabelle 6. Die Volumenänderungen infolge des osmotischen Druckes. (Flüssigkeitsniveau innen und außen gleich hoch. Membran: Cuprophan 15. Membranfläche: 22 cm².)

Außenlösung	Innenlösung	Zeit in Stunden	Volumenzunahme der Innenlösung (gesamt) cm³	Volumenzunahme der Innenlösung pro Stunde cm³
5·5 l H_2O	85 cm³ 1 norm. *NaCl*	0·5	0·50	1·00
		1	1·05	1·05
		2	2·05	1·03
5·5 l H_2O	85 cm³ 0·1 norm. *NaCl*	2	0·25	0·12
		5	0·65	0·13
		16	2·10	0·13
5·5 l 1 norm. $NaNO_3$	85 cm³ 0·1 norm. $NaNO_3$ + 0·1 norm. *NaCl*	5	0·20	
		7	0·20	

Ein Teil der oben besprochenen osmotischen Versuche wurde mit einer Membran „Cellophan 300" wiederholt. Die dabei auftretenden Volumenänderungen waren von derselben Größenordnung wie diejenigen, die bei Benutzung der Cuprophanmembran gefunden

wurden. Es ist somit offensichtlich, daß bei Verwendung von Cuprophan- oder Cellophanmembranen die Konzentrationsabnahme der Innenlösung lediglich auf den Dialysevorgang, also auf die Wanderung der Teilchen des gelösten Stoffes von innen nach außen, zurückzuführen ist.

3. Über die Abhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Konzentration des dialysierenden Stoffes und der Konzentration des Fremdelektrolyten.

Bei der Besprechung der Diffusionsmethode wurde darauf hingewiesen, daß die Diffusionskonstante von der Zähigkeit des Lösungsmittels und damit von den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen abhängig ist. Da zu erwarten ist, daß ähnliches auch für den Dialysekoeffizienten gilt, soll im folgenden zunächst die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten behandelt werden und im Anschluß daran festgestellt werden, wie weit die für die Diffusion gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die Dialyse übertragen werden können.

Es sind zwei Fragen zu behandeln:

1. Hat die Konzentration des diffundierenden Stoffes einen Einfluß auf die Diffusionskonstante?

2. Ist die Diffusionskonstante von der Konzentration des Fremdelektrolyten abhängig?

Wenn man sich auf normale Elektrolyte und verdünnte Lösungen beschränkt — was hier auch geschehen soll —, so ist die Beantwortung der beiden Fragen überaus einfach: Die Diffusionskonstante D ist unabhängig von der Konzentration des diffundierenden Elektrolyten, sofern er in genügender Verdünnung vorliegt und vollständig dissoziiert ist; D ist dagegen von der Konzentration des Fremdelektrolyten abhängig, und zwar gilt:

$$D_1 \cdot z_1 = D_2 \cdot z_2 = \ldots = \text{const.} \tag{9}$$

In dieser Gleichung sollen D_x die Diffusionskonstanten eines bestimmten Stoffes bedeuten, die in den Lösungen verschiedener Fremdelektrolyte mit der Zähigkeit z_x gemessen wurden. Der Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration läßt sich also sehr leicht eliminieren dadurch, daß man stets das Produkt $(D \cdot z)$ bildet und diese Produkte bei der Berechnung von Molekulargewichten nach der Formel (3) zugrunde legt:

$$(D_1 \cdot z_1) \cdot \sqrt{M_1} = (D_2 \cdot z_2) \cdot \sqrt{M_2}. \tag{3a}$$

Als Beweis für die Richtigkeit der obigen Behauptungen mögen die in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellten Versuche dienen. Die Zahlenangaben der Tabelle 7 sind einer Arbeit von G. JANDER und A. WINKEL[1]) entnommen, in der die Diffusionskonstanten des Kalium- und des Bariumions in verschieden konzentrierten Lösungen angegeben sind. Als Fremdelektrolyt diente ein mindestens 10facher Überschuß von Salzsäure. Man erkennt, daß für jedes der beiden Ionen das Produkt $D_{10} \cdot z$ (Spalte 7) konstant, also unabhängig von der Konzentration des diffundierenden Elektrolyten und des Fremdelektrolyten ist.

Tabelle 7. Diffusionskonstanten des K^+- und des Ba^{2+}-Ions.

Nr.	Fremdelektrolyt	Diffundierender Stoff	D_{10}	D_{10} (Mittel)	Zähigkeit z	$D_{10} \cdot z$
1	1 norm. HCl	$^1/_{10}$ norm. KCl	1·135			
2			1·11	1·122	1·067	1·195
3	$^1/_{10}$ norm. HCl	$^1/_{100}$ norm. KCl	1·15			
4			1·18	1·165	1·007	1·173
5	$^1/_{100}$ norm. HCl	$^1/_{1000}$ norm. KCl	1·185			
6			1·155	1·170	1·000	1·170
7	1 norm. HCl	$^1/_{10}$ norm. $BaCl_2$	0·48			
8			0·505	0·493	1·067	0·525
9	1 norm. HCl	$^1/_{100}$ norm. $BaCl_2$	0·49	0·49	1·067	0·522
10	$^1/_{10}$ norm. HCl	$^1/_{100}$ norm. $BaCl_2$	0·51			
11			0·51	0·51	1·007	0·514

Die Tabelle 8 enthält die Ergebnisse eigener Diffusionsversuche. Es wurde die Diffusionskonstante des Jodions in $^1/_{10}$ norm. und

Tabelle 8. Die Diffusionskonstante des J^--Ions.

Nr.	Fremdelektrolyt	Diffundierender Stoff	D_{16}	D_{16} (Mittel)	Zähigkeit z	$D_{16} \cdot z$
1	1 norm. $NaNO_3$	$^1/_{10}$ norm. KJ	1·366			
2			1·350	1·358	1·057	1·434
3	$^1/_{10}$ norm. $NaNO_3$	$^1/_{100}$ norm. KJ	1·401			
4			1·468	1·435	1·005	1·442
5	1 norm. Na_2SO_4	$^1/_{10}$ norm. KJ	1·202			
6			1·197	1·200	1·193	1·432
7	$^1/_{10}$ norm. Na_2SO_4	$^1/_{100}$ norm. KJ	1·415			
8			1·385	1·400	1·018	1·425

[1]) G. JANDER und A. WINKEL, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 97.

1 norm. Natriumnitratlösungen, sowie in $^1/_{10}$ norm. und 1 norm. Natriumsulfatlösungen gemessen; die analytische Bestimmung der Jodkonzentration in den vier Diffusionsschichten geschah durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat. Während sich die Mittelwerte der gefundenen Diffusionskonstanten (Spalte 5) bis zu 20% unterscheiden, ist die Konstanz des Produktes $D_{16} \cdot z$ (Spalte 7) gut und überzeugend.

Im folgenden wollen wir uns nun der Beantwortung der Frage zuwenden, in welcher Weise der Dialysekoeffizient von der Konzentration des dialysierenden Stoffes und der Fremdelektrolytkonzentration abhängig ist. Rein theoretisch läßt sich nicht voraussehen, ob der Dialysekoeffizient und die Zähigkeit der Lösung in derselben Beziehung zueinander stehen wie die Diffusionskonstante und die Zähigkeit. Beim Dialysevorgang wird nämlich die Zähigkeit der Lösung innerhalb der Membrankapillaren, die sich wegen des geringen Porendurchmessers von der im Viscosimeter ermittelten Zähigkeit unterscheiden kann, für die Wanderungsgeschwindigkeit, d. h. für die Größe von λ, maßgebend sein.

Bisher liegen nur einige wenige Messungen von H. Brintzinger und W. Eckardt vor, die angestellt wurden, um die Frage zu klären, welchen Einfluß die Fremdelektrolytkonzentration auf den Wert des Dialysekoeffizienten hat. Es handelt sich bei dieser Arbeit[1]) um Dialyseversuche von Silberthiosulfat bzw. Kaliumchromat, die in Natriumthiosulfatlösungen verschiedener Konzentration durchgeführt wurden. Es wird eine Abnahme des Dialysekoeffizienten bei Erhöhung der Natriumthiosulfatkonzentration gefunden, und zwar soll die Größe des Dialysekoeffizienten eine Exponentialfunktion der Fremdelektrolytkonzentration sein.

Für eine experimentelle Prüfung der Beziehung zwischen dem Dialysekoeffizienten und der Konzentration, bzw. der Zähigkeit der Lösungen schien uns das obenerwähnte Versuchsmaterial von Brintzinger nicht ausreichend. Außerdem hielten wir es für zweckmäßig, eine derartige Untersuchung an einem möglichst einfachen, übersichtlichen System anzustellen. Wir haben daher eine große Zahl von Dialyseversuchen durchgeführt, bei denen Chlor- oder Jodionen als dialysierende Ionen und Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumchlorid und primäres Kaliumphosphat als Fremdelektrolyte benutzt wurden. Bei diesen Versuchsreihen änderten wir einerseits die Kon-

[1]) H. Brintzinger und W. Eckardt, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 337.

zentration an dem dialysierenden Stoff um 2 Zehnerpotenzen bei gleichbleibender Konzentration des Fremdelektrolyten, andererseits variierten wir auch die Konzentration des Fremdelektrolyten in weiten Grenzen (ebenfalls um etwa 2 bis 3 Zehnerpotenzen). Die analytische Bestimmung der Cl^-- und J^--Ionen erfolgte durch potentiometrische Titration mit wässerigen Silbernitratlösungen. Die Ergebnisse unserer Dialysen, bei denen eine Cellophanmembran „Qual. 300" benutzt wurde, enthält die Tabelle 9. Die in der 5. Spalte der Tabelle 9 aufgeführten Dialysekoeffizienten λ_{23} (Mittel) sind die Mittelwerte von mindestens je drei Dialysen.

Zunächst seien die Ergebnisse derjenigen Versuche miteinander verglichen, bei denen die Konzentration des Fremdelektrolyten die gleiche, hingegen die des dialysierenden Stoffes verschieden war. Das ist z. B. der Fall bei den Versuchen 2 und 3 oder 4 und 5 oder 6 und 7, oder 9 und 10, oder 13, 14 und 15. Man erkennt, daß innerhalb einer jeden dieser Gruppe die Werte für λ_{23} (Spalte 5) übereinstimmen. So sind — um nur ein Beispiel herauszugreifen — die Dialysekoeffizienten von $^1/_{1000}$ norm., $^1/_{100}$ norm. und $^1/_{10}$ norm. Jodlösungen in einer 1 norm. Natriumnitratlösung (Versuche 13, 14, 15) identisch. Auch bei den anderen untersuchten Fremdelektrolyten macht man die gleiche Feststellung (Versuche 19, 20 und 26, 27 und 31, 32 und 33, 34, 35). Alle diese Versuche zeigen eindeutig, daß eine Änderung der Konzentration des dialysierenden Stoffes ohne Einfluß auf den Dialysekoeffizienten ist, selbstverständlich unter der bei unseren Versuchen stets beachteten Voraussetzung eines mindestens 10fachen Überschusses an Fremdelektrolyt.

Welchen Einfluß die Konzentration des Fremdelektrolyten auf die Größe des Dialysekoeffizienten hat, erkennt man am besten an Hand der Abb. 4 und 5. In ihnen ist der Dialysekoeffizient des Chlorions in Abhängigkeit von der Fremdelektrolytkonzentration für die beiden typischen Fälle graphisch dargestellt. Die eingetragenen Punkte sind einerseits die gefundenen Mittelwerte λ_{23} (Spalte 5 der Tabelle 9) und andererseits die durch Multiplikation mit der Zähigkeit z erhaltenen Werte $\lambda_{23} \cdot z$ (Spalte 6 der Tabelle 9). Entsprechende Punkte sind durch einen Kurvenzug miteinander verbunden.

Betrachten wir zunächst die Abb. 4, in welcher der Einfluß der Konzentration an Natriumnitrat auf den Dialysekoeffizienten des Chlorions auf Grund der Versuche 1 bis 8 graphisch dargestellt ist. Mit wachsender $NaNO_3$-Konzentration steigen anfangs beide Kurven,

Tabelle 9. Dialysekoeffizienten von Cl^-- und J^--Ionen. Membran: „Cellophan 300".

Nr.	Konzentration der Lösung an: den dialysierenden Ionen	dem Fremdelektrolyten	Zähigkeit z	λ_{23} (Mittel)	$\lambda_{23} \cdot z$
	Cl^-	$NaNO_3$			
1	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·000	0·640	0·640
2	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·005	1·082	1·087
3	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·005	1·084	1·089
4	$^1/_{100}$ norm.	1 norm.	1·057	1·100	1·163
5	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·057	1·098	1·161
6	$^1/_{100}$ norm.	5 norm.	1·601	0·707	1·133
7	$^1/_{10}$ norm.	5 norm.	1·601	0·711	1·139
8	$^1/_{10}$ norm.	8 norm.	2·489	0·468	1·165
	J^-	$NaNO_3$			
9	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·000	0·686	0·686
10	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·000	0·697	0·697
11	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·005	1·127	1·132
12	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·005	1·131	1·136
13	$^1/_{1000}$ norm.	1 norm.	1·057	1·142	1·207
14	$^1/_{100}$ norm.	1 norm.	1·057	1·111	1·174
15	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·057	1·112	1·176
	Cl^-	Na_2SO_4			
16	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	1·002	0·763	0·764
17	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·019	1·151	1·173
18	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·019	1·126	1·147
19	$^1/_{100}$ norm.	1 norm.	1·193	1·106	1·320
20	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·193	1·111	1·326
21	$^1/_{10}$ norm.	2 norm.	1·473	0·950	1·399
	J^-	Na_2SO_4			
22	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·018	1·165	1·186
23	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·212	1·120	1·358
24	$^1/_{10}$ norm.	2 norm.	1·459	0·986	1·439
	J^-	$NaCl$			
25	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	1·009	1·166	1·177
26	$^1/_{100}$ norm.	1 norm.	1·088	1·200	1·305
27	$^1/_{10}$ norm.	1 norm.	1·088	1·175	1·278
28	$^1/_{10}$ norm.	4 norm.	1·499	0·810	1·214
29	$^1/_{10}$ norm.	5·5 norm.	1·787	0·679	1·213
	J^-	KH_2PO_4			
30	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ mol.	1·000	0·815	0·815
31	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{10}$ mol.	1·022	1·235	1·263
32	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ mol.	1·022	1·246	1·274
33	$^1/_{1000}$ norm.	1 mol.	1·296	1·087	1·409
34	$^1/_{100}$ norm.	1 mol.	1·296	1·086	1·407
35	$^1/_{10}$ norm.	1 mol.	1·296	1·104	1·431

die λ- und die $\lambda \cdot z$-Kurve, bis etwa in das Gebiet $^1/_2$ norm. Lösungen stark an. Bei weiterer Konzentrationserhöhung fällt die λ-Kurve

wieder ab, während die $\lambda \cdot z$-Kurve bis hinauf zu 8 norm. Lösungen parallel zur Abszisse verläuft. Im Bereich $^1/_2$ norm. bis 8 norm. Natriumnitratlösungen gilt also eine analoge Gesetzmäßigkeit wie bei der Diffusion: Das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der

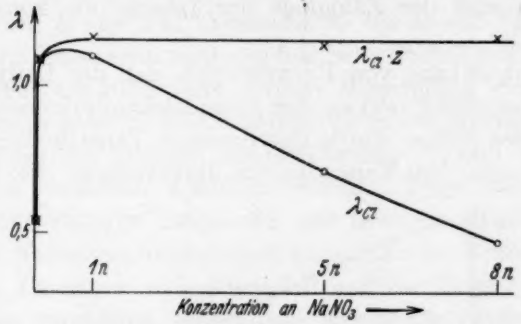

Abb. 4. Der Dialysekoeffizient des Cl^--Ions in $NaNO_3$-Lösungen verschiedener Konzentration.

Zähigkeit ist eine Konstante: $\lambda \cdot z = \text{const}$. Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß diese Beziehung nur für ein kleines Konzentrationsgebiet gültig ist, im Gegensatz zur Diffusion, bei der die Konstanz des Produktes $D \cdot z$ bis herunter zu $^1/_{10}$ norm. $NaNO_3$-Lösungen (Versuche 1 bis 4 der Tabelle 8) und sogar bis zu $^1/_{100}$ norm. HCl-Lösungen (Versuche 1 bis 6 der Tabelle 7) bewiesen ist.

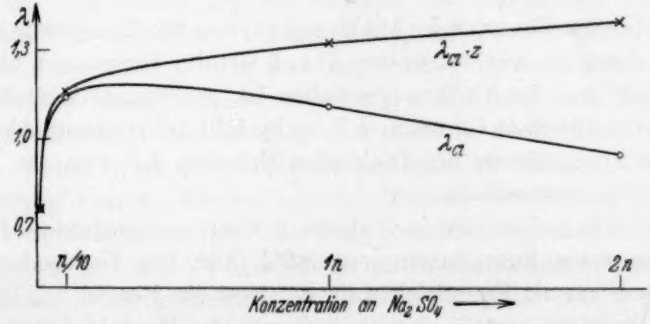

Abb. 5. Der Dialysekoeffizient des Cl^--Ions in Na_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentration.

Noch ungünstiger sind die Verhältnisse bei allen übrigen untersuchten Fremdelektrolyten. Als Beispiel für diese Fälle ist in der Abb. 5 die Abhängigkeit des Dialysekoeffizienten des Chlorions von

der Konzentration an Natriumsulfat dargestellt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der Abb. 4 ist der, daß die $\lambda \cdot z$-Kurve überhaupt kein zur Abszisse paralleles Stück aufweist, d. h. es gibt hier keinen noch so kleinen Bereich, in dem das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung als konstant zu bezeichnen ist.

Die Beobachtung von BRINTZINGER, daß der Dialysekoeffizient als eine Exponentialfunktion der Fremdelektrolytkonzentration dargestellt werden könne, wurde durch unsere Versuche nicht bestätigt. Wenn man nach dem Vorschlag von BRINTZINGER den Logarithmus

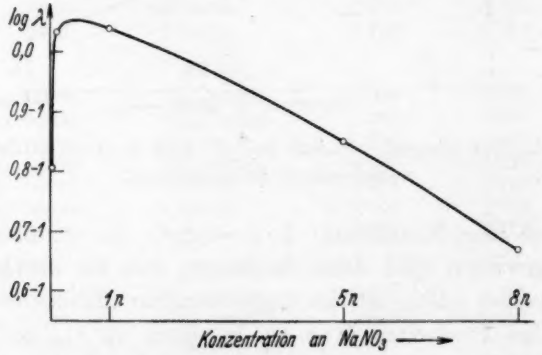

Abb. 6. Der Logarithmus des Dialysekoeffizienten des Cl^--Ions in Abhängigkeit von der $NaNO_3$-Konzentration.

des Dialysekoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch darstellt, wie das in der Abb. 6 für die Versuche 1 bis 8 der Tabelle 9 (λ_{Cl^-} in $NaNO_3$) geschehen ist, so liegen die Meßpunkte keineswegs auf einer Geraden, d. h. es besteht keine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Dialysekoeffizienten λ_{Cl^-} von der Fremdelektrolytkonzentration.

Die Ergebnisse der in Tabelle 9 zusammengestellten Dialyseversuche seien kurz zusammengefaßt! Nur bei Verwendung von Natriumnitrat als Fremdelektrolyt existiert ein Bereich — $^1/_2$ norm. bis 8 norm. Lösungen —, innerhalb dessen das Produkt $\lambda \cdot z$ konstant ist. Bei allen übrigen untersuchten Fremdelektrolyten kann von einer Konstanz des Ausdruckes $\lambda \cdot z$ nicht die Rede sein. Die Methode der freien Diffusion liefert nicht nur eine Übereinstimmung der Werte von $D \cdot z$ für ein- und denselben Fremdelektrolyten, sondern $D \cdot z$ ändert seinen Wert auch nicht, wenn man zu einem anderen Fremd-

elektrolyten übergeht (vgl. die Versuche 1 bis 8 der Tabelle 8). Bei der Dialyse hingegen ist z. B. in einer 1 norm. $NaNO_3$-Lösung $\lambda_J \cdot z = 1{\cdot}18$ (Versuche 13 bis 15 der Tabelle 9), in einer 1 norm. Na_2SO_4-Lösung $\lambda_J \cdot z = 1{\cdot}358$ (Versuch 23 der Tabelle 9) und in einer 1 mol. KH_2PO_4-Lösung $\lambda_J \cdot z = 1{\cdot}41$ (Versuche 33 bis 35 der Tabelle 9).

Aus diesen Messungen muß nun folgender Schluß gezogen werden: Es hat offenbar nur dann Sinn, zwecks Berechnung von Molekulargewichten Dialysekoeffizienten miteinander zu vergleichen, wenn diese bei Anwendung des gleichen Fremdelektrolyten und der gleichen Konzentration desselben ermittelt wurden. Diese Regel ist auch schon von BRINTZINGER aufgestellt und beachtet worden. Bei Benutzung von Natriumnitratlösungen kann man im Bereich $^1/_2$ norm. bis 8 norm. Lösungen wahrscheinlich auf die Forderung gleicher Konzentration verzichten, indem man jeweils die Produkte $\lambda \cdot z$ für die Berechnung der Molekulargröße heranzieht. Wir haben es jedoch vorgezogen, bei unseren weiteren Messungen stets gleichkonzentrierte Lösungen von Natriumnitrat (1 norm.) zu verwenden.

4. Die Unabhängigkeit des Dialysekoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration.

Es wurde weiter die Frage untersucht, ob ein Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration der zu dialysierenden Lösung auf den Dialysekoeffizienten vorhanden ist oder nicht. Diese Frage ist durchaus berechtigt und mußte geprüft werden, da bekanntlich Cellulosemembranen in alkalischer Lösung bedeutend stärker quellen als in saurer oder neutraler Lösung und somit eine Veränderung der Durchlässigkeit der Membranen im Bereich der Möglichkeiten lag. Zwar hat BRINTZINGER[1]) bereits einige Versuche in dieser Richtung angestellt, wobei er zu dem Ergebnis kommt, daß die Ionengewichtsbestimmung vom p_H der vorliegenden Lösung unabhängig sei, aber diese Versuche schienen uns nicht ganz beweiskräftig, da in alkalischer Lösung andere Ionen — sowohl als zu bestimmende wie auch als Bezugsionen — als in saurer Lösung gewählt wurden. Selbstverständlich muß man das gleiche Ion in saurer, neutraler und alkalischer Lösung dialysieren, und zwar muß es ein Stoff sein, dessen Diffusionskonstante vom p_H der Lösung unabhängig ist, eine Voraussetzung, die für das Chlorion erfüllt ist.

---

[1]) H. BRINTZINGER, C. RATARANAT und W. ECKARDT, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936) 77.

Wir führten zunächst Dialyseversuche von Natriumchlorid in Lösungen aus, die 1 norm. an Natriumnitrat waren, sowie in solchen, die ebenfalls 1 norm. an Natriumnitrat waren und deren p_H durch Zugabe von Natronlauge auf den Wert 12 bzw. durch Zugabe von Salpetersäure auf den Wert 2 eingestellt wurde. Diese drei Lösungen haben dieselbe Zähigkeit; die Dialysekoeffizienten, die mit einer Membran „Cellophan 300" bestimmt wurden, und die in der Spalte 4 der Tabelle 10 eingetragen sind, sind praktisch gleich groß. Dann wollten wir die Wasserstoffionenkonzentration in noch weiteren Grenzen variieren. Wir dialysierten daher Natriumchlorid in 1 norm. Perchlorsäure. Die Zähigkeit dieser Lösung ist ein wenig kleiner, der Dialysekoeffizient etwas größer, das Produkt $\lambda \cdot z$ (Spalte 6 der Tabelle 10) stimmt innerhalb der Fehlergrenze der Dialysenmethode mit den übrigen Werten für $\lambda \cdot z$ überein. Schließlich benutzten wir 1 norm. Natronlauge als Fremdelektrolyt; bei diesen Versuchen ergaben sich merkliche Abweichungen, $\lambda \cdot z$ wurde um über 10% höher gefunden als bei den vorigen Messungen. Wir glauben jedoch nicht, daß die Wasserstoffionenkonzentration bzw. die starke Quellung der Membran die eigentliche Ursache der Abweichung ist; denn man erhält dieselben zu hohen Werte für $\lambda \cdot z$ unabhängig davon, ob die aufgespannte Membran vor der Ausführung der Dialyse 15 Stunden in reinem Wasser oder in 1 norm. Natronlauge aufbewahrt war. Bei der beobachteten Änderung des Dialysekoeffizienten in 1 norm. Natronlauge dürfte es sich vielmehr um einen ähnlichen Effekt handeln, wie er im vorigen Abschnitt geschildert wurde, nämlich um einen Einfluß des Fremdelektrolyten bzw. seiner Zähigkeit. Die Zusammenstellung dieser Meßergebnisse enthält die Tabelle 10.

Tabelle 10. Dialysekoeffizienten des Cl^--Ions in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration. (Membran: „Cellophan 300".)

Nr.	Fremdelektrolyt	p_H	λ_{Cl} (Mittel)	Zähigkeit z	$\lambda_{Cl} \cdot z$
1	1 norm. $HClO_4$	0	1·169	1·024	1·198
2	1 norm. $NaNO_3 + {}^1/_{100}$ norm. HNO_3	2	1·122	1·057	1·186
3	1 norm. $NaNO_3$	6	1·098	1·057	1·161
4	1 norm. $NaNO_3 + {}^1/_{100}$ norm. $NaOH$	12	1·093	1·057	1·156
5	1 norm. $NaOH$	14	1·084	1·203	1·304

Zusammenfassend stellen wir fest: Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration zwischen den Grenzen $p_H = 0$ und $p_H = 12$ sind

auf den Wert des Produktes $\lambda \cdot z$ ohne Einfluß, natürlich unter der Voraussetzung, daß die Ionengröße des dialysierenden Ions in diesem p_H-Bereich unverändert erhalten bleibt.

B. Dialysekoeffizient und Molekülgröße.

Von den beiden Gesetzen, die von BRINTZINGER für den Ablauf der Dialysevorgänge aufgestellt sind, haben wir bisher nur das Abklingungsgesetz der Dialyse experimentell geprüft; dabei sind auch alle die Fragen, die mit diesem Gesetz in engem Zusammenhang stehen, eingehend untersucht worden. Im besonderen wurde festgestellt, von welchen apparativen Größen und äußeren Bedingungen der Wert des Dialysekoeffizienten abhängig ist. Die Beantwortung einer Frage — wie sich gezeigt hat, der wichtigsten — steht allerdings noch aus: Welchen Einfluß hat die Membran auf den Dialysekoeffizienten? Es ist zweckmäßig, dieses Problem gemeinsam mit der Untersuchung der Beziehungen zwischen der Molekülgröße und dem Dialysekoeffizienten zu behandeln. Im folgenden soll daher die Gültigkeit des zweiten von BRINTZINGER formulierten Gesetzes nachgeprüft werden:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}. \tag{7}$$

Ist diese Gleichung bei Verwendung einer Cellophan- oder Cuprophanmembran als Dialysiermembran für zwei Stoffe 1 und 2 stets erfüllt? Nach den Ergebnissen unserer bisherigen Messungen müssen wir vermuten, daß die Fehlermöglichkeiten der Dialysenmethode darauf beruhen, daß die der RIECKEschen Beziehung analog gebildete Gleichung (7) keine — oder zumindest in manchen Fällen keine — strenge Gültigkeit besitzt. In der Tat wurde diese Vermutung durch unsere weiteren Dialyseversuche bestätigt.

Die Gleichung (7) haben H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER[1]) auf Grund ihrer Dialyseversuche an organischen Substanzen aufgestellt. Sie haben dabei einige einfache Alkohole und Zucker in wässeriger Lösung dialysiert und jeweils das Produkt aus den gemessenen Dialysekoeffizienten und der Wurzel aus dem Molekulargewicht des betreffenden Stoffes gebildet. Dieses Produkt war bei Benutzung von Cellophanmembranen als annähernd konstant zu bezeichnen, während bei Verwendung von Pergamentpapier als Dialysiermembran Werte für das Produkt erhalten wurden, die nicht übereinstimmten, sondern offenbar von der Molekülgröße des dialy-

[1]) H. und W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 33.

sierenden Stoffes abhängig waren. Aus diesen Messungen wurde nun von BRINTZINGER der Schluß gezogen, daß Pergamentpapiermembranen für Dialyseversuche zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung unbrauchbar seien, daß dagegen die Gleichung (7) bei der Berechnung von Molekulargewichten richtige Ergebnisse liefern müsse, wenn man Cellophanmembranen verwende. Und zwar wurden diese Beobachtungen, die an organischen Substanzen mit Molekulargewichten zwischen 50 und 500 gemacht sind, auf anorganische Elektrolyte, deren Molekulargewichte zum Teil sogar außerhalb der genannten Grenzen lagen, ohne weiteres übertragen. Es schien uns fraglich, ob die Übertragung der an organischen Nichtelektrolyten gewonnenen Ergebnisse auf Elektrolyte statthaft ist; denn es muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die Ionen bei ihrer Wanderung durch die Membranporen spezifischen Einwirkungen der Membran ausgesetzt sind und daß die Dialysiergeschwindigkeit nicht nur von dem Ionengewicht, sondern auch von dem Radius und der Ladung der Ionen abhängig ist.

Wenn entsprechend der Beziehung von RIECKE:

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2} \tag{3}$$

auch die analoge Gleichung:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} \tag{7}$$

erfüllt ist, so folgt daraus, daß der Dialysekoeffizient und die Diffusionskonstante eines Stoffes einander proportional sind:

$$\lambda = k \cdot D \tag{10}$$

und daß der Proportionalitätsfaktor k für ein und dieselbe Membran unabhängig von den untersuchten Ionen eine Konstante sein muß. Will man also die Richtigkeit der Gleichung (7) prüfen, so ist es zweckmäßig, unter völlig gleichen Versuchsbedingungen Diffusionskonstanten und Dialysekoeffizienten zahlreicher Substanzen zu messen und festzustellen, ob das Verhältnis λ/D konstant ist. Dabei empfiehlt es sich, möglichst verschiedenartige Stoffe auszuwählen, d. h. solche, die sich hinsichtlich ihres Molekular- oder Ionengewichts, ihres Ionenradius, ihrer Ladung usw. stark unterscheiden.

Wir untersuchten daher die Diffusion und Dialyse der folgenden Ionen: Cl^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, $HW_6O_{21}^{5-}$, $H_3W_6O_{21}^{3-}$. Die Gewichte dieser Ionen liegen zwischen den Grenzen 35 und 1440, sofern man die Hydratation der Ionen bei der Berechnung ihres Gewichtes nicht berücksichtigt. Als Fremdelektrolyt fand bei allen Versuchen

Natriumnitrat Verwendung, und zwar in 1 norm. Lösung; die Konzentration der Lösungen an den diffundierenden bzw. dialysierenden Ionen war $^1/_{10}$ norm. Die Diffusionen und Dialysen des Chlorions wurden in neutraler Lösung durchgeführt, während bei den Chromat- und Wolframatversuchen die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung durch Zugabe von Salpetersäure bzw. Natronlauge jeweils auf denjenigen Wert eingestellt wurde, der für die Beständigkeit des betreffenden Ions erforderlich war. So benutzten wir für das (CrO_4^{2-})-Ion Lösungen, deren $p_H = 11{\cdot}75$, $12{\cdot}75$ bzw. $14{\cdot}0$ war, für das ($Cr_2O_7^{2-}$)-Ion Lösungen mit den p_H-Werten $1{\cdot}9$, $2{\cdot}1$ und $5{\cdot}5$. Bei den Dialysen der Wolframsäuren waren die Lösungen des Monowolframats schwach alkalisch ($p_H = 9{\cdot}8, 10{\cdot}7, 10{\cdot}9$ und $11{\cdot}0$), die des Parawolframats schwach sauer ($p_H = 4{\cdot}2$ bis $4{\cdot}9$) und die des Metawolframats besaßen p_H-Werte von $2{\cdot}0$ oder $3{\cdot}2$. Diffusionsmessungen an Wolframatlösungen lagen bereits in ausreichender Menge vor; diese Diffusionskonstanten wurden daher nicht neu bestimmt, sondern der Literatur[1]) entnommen.

Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten bei den Chlorionen durch potentiometrische Titration mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösungen, bei den Chromat- und Bichromatlösungen durch potentiometrische Titration mit $^1/_{10}$ norm. Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung und bei den Wolframatlösungen auf gravimetrischem Wege durch Fällung mit Mercuronitrat und Wägung als WO_3.

Als Dialysiermembranen wurden drei Cellophanmembranen (Qual. 300), die als Membranen 6, 7 und 8 bezeichnet sind, sowie eine Membran aus Cuprophan 15 benutzt. Die Ergebnisse der Diffusionen und Dialysen sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Die erste Spalte der beiden Tabellen enthält die untersuchten Ionen; die zugehörigen Diffusionskonstanten, die bei einer Temperatur von 16° C gemessen wurden, stehen in der zweiten Senkrechten. Die Reihenfolge der Substanzen in den Tabellen ist so gewählt, daß die Diffusionskonstanten von oben nach unten kleiner werden, d. h. daß ihr Molekulargewicht zunimmt. Die nächsten Spalten enthalten nun jeweils für die einzelnen Membranen die Mittelwerte des Dialysekoeffizienten (gemessen bei 23° C) und das Verhältnis λ/D.

Zunächst seien kurz die auffallenden Ergebnisse der Diffusionen des Chromat- und Bichromations besprochen. Merkwürdigerweise ist nämlich die Diffusionskonstante des Bichromations größer als die des Chromations, d. h. das ($Cr_2O_7^{2-}$)-Ion wandert schneller als das (CrO_4^{2-})-

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. 41 (1935) 18 bis 27.

Tabelle 11.
Das Verhältnis λ/D bei einigen Cellophanmembranen „Qual. 300".

Dialysierendes Ion	D_{16}	Membran 6		Membran 7		Membran 8	
		λ_{23}	λ/D	λ_{23}	λ/D	λ_{23}	λ/D
Cl^-	1·272	1·068	0·840	1·303	1·022	1·075	0·845
$Cr_2O_7^{2-}$	0·682	0·638	0·935	0·795	1·165	—	—
CrO_4^{2-}	0·62	0·481	0·775	0·555	0·895	—	—
WO_4^{2-}	0·574	—	—	0·540	0·942	0·380	0·662
$HW_6O_{21}^{5-}$	0·259	—	—	0·160	0·618	0·085	0·328
$H_3W_6O_{21}^{3-}$ . . .	0·259	0·113	0·436	0·128	0·494	0·0706	0·272

Tabelle 12. Das Verhältnis λ/D bei einer Membran aus Cuprophan 15.

Dialysierendes Ion	D_{16}	λ_{23}	λ/D
WO_4^{2-}	0·574	0·7885	1·371
$H_3W_6O_{21}^{3-}$	0·259	0·2275	0·878

Ion, während man das Umgekehrte erwarten sollte, da das Molekulargewicht des $Cr_2O_7^{2-}$ nahezu doppelt so groß ist wie das des CrO_4^{2-} (216 gegenüber 116). Aus den Diffusionsergebnissen ist somit der Schluß zu ziehen, daß das Chromation außerordentlich stark hydratisiert ist und daß infolge dieser Hydratation die Molekülgröße des CrO_4^{2-} diejenige des offenbar weniger hydratisierten Bichromats übertrifft. Diese Feststellung der starken Hydratation des Chromations ist auch aus dem Grunde von Interesse, weil Brintzinger bei seinen Dialysen gerade das CrO_4^{2-}-Ion als Vergleichsion häufig benutzt hat und dann bei der Berechnung meist das Molekulargewicht des nichthydratisierten Ions, also ein falsches Molekulargewicht, eingesetzt hat.

Betrachten wir nun die Werte des Ausdrucks λ/D für die verschiedenen Membranen! Man erkennt, das Verhältnis λ/D ist weder für eine der drei untersuchten Cellophanmembranen noch für die Cuprophanmembran eine Konstante, sondern schwankt in allen vier Fällen innerhalb sehr weiter Grenzen. Am größten ist die Inkonstanz bei der Cellophanmembran 8, bei der $\lambda/D = 0{\cdot}845$ für das Chlorion und $\lambda/D = 0{\cdot}272$ für das Metawolframation gefunden wurde. Vergleicht man die Werte des Ausdrucks λ/D innerhalb eines Systems, z. B. für die beiden Chromsäuren oder für die drei Wolframsäuren, so stellt man fest, daß λ/D mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. So ist der λ/D-Wert des (CrO_4^{2-})-Ions stets kleiner als derjenige des ($Cr_2O_7^{2-}$)-Ions; ebenso ergibt sich in allen Fällen für die Monowolframsäure ein größerer λ/D-Wert als für die Hexawolframsäuren. Bei

letzterem System ist bemerkenswert, daß sich der λ/D-Wert der beiden Hexawolframsäuren unterscheidet, obwohl diese Säuren — wie aus der Gleichheit ihrer Diffusionskonstanten folgt — dasselbe Molekulargewicht besitzen.

Die Abnahme des Verhältnisses λ/D mit steigender Molekülgröße erkennt man besonders deutlich an der Abb. 7, in welcher der Ausdruck λ/D als Funktion der Diffusionskonstanten für zwei der untersuchten Cellophanmembranen, Membran 7 und 8, graphisch dargestellt ist. Auf der Ordinate ist der λ/D-Wert der verschiedenen Stoffe, auf der Abszisse die zugehörige Diffusionskonstante als Maß für das Molekulargewicht aufgetragen; das Molekulargewicht nimmt also von rechts nach links auf der Abszisse zu.

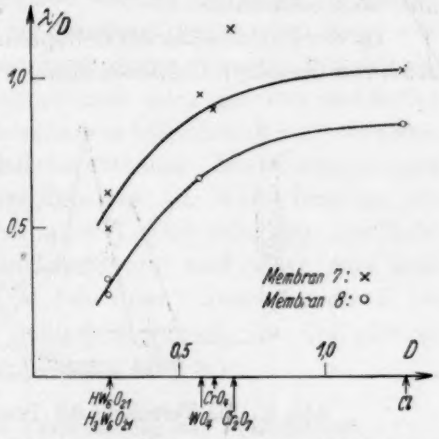

Abb. 7. Das Verhältnis λ/D in Abhängigkeit von der Diffusionskonstanten.

Da alle Versuche der Tabellen 11 und 12 ergeben, daß man mit steigender Molekülgröße im Vergleich zur Diffusion zu kleine Dialysekoeffizienten findet, ist daraus der Schluß zu ziehen, daß die Wanderung der Moleküle oder Ionen durch die Membran mehr oder weniger stark behindert wird. Wir glauben die Ursache für diese Erscheinung in der Größe der Membranporen suchen zu müssen. Der mittlere Porenradius der Cellophanmembranen („Cellophan 300") ist nämlich von MANEGOLD[1]) zu etwa 20 Å bestimmt worden, er ist also außerordentlich klein und schon nahezu von der gleichen Größenordnung wie der Radius der wandernden Teilchen. Der mittlere Porenradius der Cuprophanmembranen ist offenbar noch kleiner, da MANEGOLD[1]) ihn als nicht meßbar bezeichnet. Nun sind die Poren solcher Kapillarsysteme keineswegs alle gleich groß, sondern schwanken um ihren Mittelwert in ziemlich weiten Grenzen. Das zeigen die beiden Kurven der Abb. 8, welche die Verteilung der Porenradien zweier Cellulosemembranen wiedergeben. Die Abb. 8 ist einer Arbeit von PISA[2]) entnommen, in welcher für einige

[1]) E. MANEGOLD, Kolloid-Z. **78** (1937) 129. [2]) M. PISA, Kolloid-Z. **63** (1933) 139.

Kapillarsysteme die Anzahl der in ihnen vorkommenden verschiedenen Porenradien festgestellt wurde. Bei den hier reproduzierten Kurven handelt es sich um Cellulosemembranen, deren mittlerer Porendurchmesser etwa 1000 Å beträgt. Die Radien der in diesen Membranen vorhandenen Poren schwanken also um $\pm$ 50% um ihren Mittelwert. Für die von BRINTZINGER und uns benutzten Cellophanmembranen mit einem mittleren Porenradius von 20 Å existieren derartige Verteilungskurven leider nicht, die Verhältnisse dürften aber qualitativ ganz ähnlich liegen, d. h. der Porenradius dürfte etwa zwischen 10 und 40 Å schwanken.

Da der Porenradius der Cellophan- und der Cuprophanmembranen etwa von derselben Größenordnung wie der Radius der dialysierenden

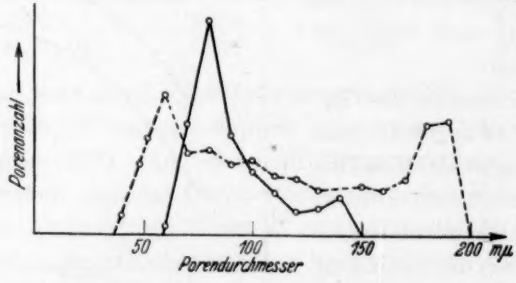

Abb. 8. Die Verteilung der Porenradien zweier Cellafilter.

Teilchen ist und außerdem innerhalb weiter Grenzen variiert, so kann man annehmen, daß bei diesen Membranen die Zahl der Poren, durch welche die Dialyse erfolgt, von der Größe der wandernden Teilchen abhängig ist. Große Ionen können nicht mehr durch alle diejenigen Poren wandern, die den kleinen Ionen zur Verfügung stehen, sondern nur noch durch die größten; je größer das Volumen des dialysierenden Teilchens ist, um so weniger Poren kommen also für die Dialyse noch in Frage. Demgemäß ist die wirksame Membranfläche, d. h. die Summe aller Porenquerschnitte, durch welche die Dialyse stattfindet, für große Ionen geringer als für kleine Ionen. Es muß somit die Dialyse durch die Membran behindert werden, und zwar in zunehmendem Maße mit steigender Molekülgröße, wie das auch die Versuche der Tabellen 11 und 12 zeigen.

Es ist offensichtlich, daß derartig feinporige Membranen wie Cellophan und Cuprophan völlig ungeeignet sind, um aus den ermittelten Dialysekoeffizienten Molekulargewichte zu berechnen, bzw.

daß solche Rechnungen zu verkehrten Ergebnissen führen müssen. Daß man falsche Resultate erzielt, wenn man in der Gleichung (8) die Dialysekoeffizienten zweier Stoffe von verschiedener Molekülgröße zueinander in Beziehung setzt, ist nach unseren Versuchen wegen der veränderlichen Behinderung der Dialyse durch die Membran selbstverständlich. Ein Beispiel hierfür sind ja die eingangs erwähnten Messungen von BRINTZINGER über die Dialysekoeffizienten der Wolfram- und Molybdänsäuren. Aber auch die Dialysekoeffizienten zweier Substanzen von gleicher oder nahezu gleicher Molekülgröße können nicht miteinander verglichen werden, da selbst in solchen Fällen die Behinderung durch die Membran verschieden stark sein kann. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß sich die λ-Werte der Meta- und Parawolframsäure trotz gleichen Molekulargewichts und gleicher Diffusionskonstanten beträchtlich unterscheiden. Ferner sei darauf hingewiesen, daß das Chromat-, das Bichromat- und das Monowolframation keineswegs dieselben λ/D-Werte besitzen, obwohl ihre Diffusionskonstanten annähernd gleich sind, also ihre Molekulargewichte von derselben Größenordnung sind. Man darf wohl annehmen, daß nur solche Stoffe bei ihrer Wanderung durch die Membran in demselben Maße behindert werden, die bei gleicher Teilchengestalt auch das gleiche Volumen besitzen.

III. Dialyseversuche bei Verwendung von Cellafiltern als Dialysiermembranen.

Nachdem wir erkannt hatten, daß Membranen aus Cellophan und Cuprophan als Dialysiermembranen ungeeignet sind, da die mit ihnen gewonnenen Dialysekoeffizienten den entsprechenden Diffusionskonstanten nicht proportional sind, erhob sich die Frage: Gibt es andere Kapillarsysteme, die man an Stelle der von BRINTZINGER empfohlenen als Dialysiermembranen benutzen kann und welche die unerwünschten Eigenschaften jener nicht besitzen? Wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist, sind die Cellophan- und Cuprophanmembranen aus dem Grunde unbrauchbar, weil der Radius ihrer Poren viel zu klein ist. Man müßte demnach nach solchen Kapillarsystemen suchen, deren mittlerer Porenradius bedeutend größer als 20 Å ist. Allerdings ergeben sich beim Übergang zu weitporigen Membranen gewisse experimentelle Schwierigkeiten, insofern, als mit Vergrößerung des Porenradius die Filtrationseffekte stark ansteigen. Man kann zwar im Prinzip die Filtration völlig ausschalten, dadurch daß man

dafür sorgt, daß der hydrostatische Druck auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist, d. h. daß sich die Niveaus der Innen- und Außenlösung stets in gleicher Höhe befinden. Diese Bedingung der absoluten Druckgleichheit ist aber bei der Versuchsanordnung von BRINTZINGER nicht gesichert, da kleine Unterschiede der Flüssigkeitsniveaus kaum zu vermeiden sind. Es bestand also die Aufgabe, entweder eine Apparatur zu bauen, die eine unbedingte Gleichheit der Oberflächen der Innen- und Außenlösung gewährleistet und die dann die Verwendung aller Membranen gestattet, oder aber unter Weiterbenutzung der Apparatur von BRINTZINGER nur solche Membranen zu untersuchen, deren Porenradius so groß ist, daß die Dialyse nicht mehr behindert wird, die aber andererseits noch keine nennenswerten Filtrationseffekte zeigen. Ob derartige Membranen überhaupt existieren, war natürlich fraglich. Trotzdem haben wir die zweite Aufgabe zu lösen versucht, da es uns unerwünscht erschien, aus der einfachen Apparatur von BRINTZINGER eine komplizierte und schwierig zu bedienende zu machen. Wir haben dann in der Tat auch Membranen gefunden, die allen Anforderungen, die man an eine Dialysiermembran stellen muß, genügen. Dabei handelt es sich um „Cellafilter“[1]) mit einem mittleren Porenradius von 500 Å. Ihr mittlerer Porenradius ist also etwa 25mal so groß wie derjenige der Cellophanmembranen. Gerade für Cellafilter dieser Durchlässigkeit sind die Verteilungskurven der Porenradien von PISA[2]) gemessen; wie die Abb. 8 zeigt, enthalten diese Cellafilter Poren, deren Durchmesser zwischen 400 Å und 2000 Å liegen. Man darf daher wohl annehmen, daß derartige Membranen keine Poren mehr enthalten, die von der gleichen Größenordnung wie die Volumina der dialysierenden Teilchen sind.

Zunächst haben wir uns davon überzeugt, daß bei Verwendung von Cellafiltern als Dialysiermembranen die Filtration nicht nennenswert ist, solange die Unterschiede der beiden Flüssigkeitsniveaus gering bleiben, d. h. etwa 2 mm nicht überschreiten. Ferner wurde geprüft, ob die mit Hilfe eines Cellafilters gemessenen Dialysekoeffizienten von dem p_H-Wert der Lösung unabhängig sind. Zu diesem Zweck wurden — entsprechend den Versuchen an Cellophanmembranen — die Dialysekoeffizienten des Chlorions in Natriumnitratlösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. In sauren Lösungen ($p_H = 2{\cdot}0$) wurde $\lambda_{Cl^-} = 1{\cdot}359$ und in alkalischen

[1]) Hergestellt von der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen. [2]) M. PISA, Kolloid-Z. **63** (1933) 139.

Lösungen ($p_H = 11{\cdot}0$) $\lambda_{Cl^-} = 1{\cdot}344$ gefunden, zwei Werte, die innerhalb der Fehlergrenze der Dialysenmethode übereinstimmen.

Um nun festzustellen, ob eine Behinderung der Dialyse durch die Cellafilter erfolgt oder nicht, haben wir zunächst für drei Cellafilter die Dialysekoeffizienten des Chlorions und der Mono- und Hexawolframsäure bestimmt. Diese Stoffe wurden gewählt, weil sie die größten Unterschiede hinsichtlich des Ausdrucks λ/D bei den Cellophanmembranen gezeigt hatten. Die Ergebnisse dieser ersten Versuche enthält die Tabelle 13. Die Anordnung der untersuchten Ionen und der Zahlenwerte der Tabelle 13 ist die gleiche wie in den Tabellen 11 und 12. Man erkennt: Die Schwankung des Verhältnisses λ/D ist bei allen drei Cellafiltern bedeutend geringer als bei den Cellophan- oder Cuprophanmembranen. So beträgt der Unterschied des λ/D-Wertes für die beiden Wolframate nur 4 bis 6%, während er bei der Cuprophanmembran 35% und bei den Cellophanmembranen 50 bis 60% betrug. Unerfreulich ist die Tatsache, daß sich der λ/D-Wert des Chlorions von denjenigen der Wolframate stärker unterscheidet als diese untereinander.

Tabelle 13. Das Verhältnis λ/D bei einigen Cellafiltern.
(Durchlaufzeit: 100 Sekunden; mittlerer Porenradius: 500 Å.)

Dialysierendes Ion	D_{16}	Membran C 2		Membran C 3		Membran C 4	
		λ_{23}	λ/D	λ_{23}	λ/D	λ_{23}	λ/D
Cl^-	1·272	1·382	1·085	1·352	1·062	0·692	0·544
WO_4^{2-}	0·574	0·715	1·245	0·705	1·229	0·385	0·670
$H_3W_6O_{21}^{3-}$	0·259	0·303	1·170	0·308	1·189	0·165	0·637

Als dann mit einer Membran, der Membran C 4, eine ganze Reihe von Dialysemessungen durchgeführt wurden, stellte sich heraus, daß die Membran in den ersten Tagen nach ihrer Aufspannung inkonstante Dialysekoeffizienten liefert. Wenn sich die Membran erst richtig eingespielt hat, d. h. wenn die Dialysekoeffizienten ihren konstanten Grenzwert erreicht haben, so ist dann auch der Ausdruck λ/D konstant. Die schlechte Übereinstimmung des λ/D-Wertes des Chlorions mit denen der Wolframate in der Tabelle 13 ist also darauf zurückzuführen, daß die drei Membranen bei diesen Messungen noch ihre Durchlässigkeit von Dialyse zu Dialyse ein wenig geändert haben. Wenn man die zeitliche Reihenfolge der Versuche der Tabelle 13 beachtet — bei jeder der drei Membranen wurde zunächst das Chlorid,

dann die Hexawolframsäure und zum Schluß die Monowolframsäure dialysiert —, so erkennt man deutlich den Gang in den λ/D-Werten.

Diejenigen Dialysekoeffizienten, die bei Verwendung des Cellafilters gefunden wurden, nachdem sich die Membran eingespielt hatte, sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14. Das Verhältnis λ/D für das Cellafilter C 4. (Mittlerer Porenradius: etwa 500 Å.)

Dialysierendes Ion	D_{16}	λ_{23}	λ/D	Abweichung vom Mittel
Cl^-	1·272	0·932	0·733	+0·4%
$Cr_2O_7^{2-}$	0·682	0·495	0·726	−0·6%
CrO_4^{2-}	0·62	0·465	0·750	+2·7%
$V_2O_7^{4-}$	0·425	0·315	0·742	+1·6%
$H_4V_5O_{16}^{3-}$	0·326	0·229	0·703	−3·7%
WO_4^{2-}	0·574	0·425	0·740	+1·4%
$H_3W_6O_{21}^{3-}$	0·259	0·186	0·717	−1·8%
		Mittel:	0·730	

Außer denjenigen Ionen, die bei den meisten unserer früheren Messungen hinsichtlich ihrer Dialysiergeschwindigkeit untersucht wurden, sind bei dieser Cellamembran noch zwei verschiedene Vanadinsäuren dazugekommen: die Divanadinsäure ($V_2O_7^{4-}$), die im schwach

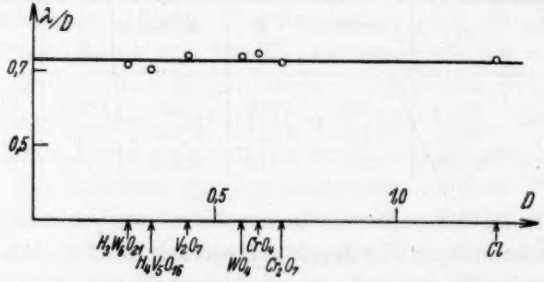

Abb. 9. Die Unabhängigkeit des Ausdruckes λ/D von der Diffusionskonstanten bei der Cellamembran C 4.

alkalischen Gebiet ($p_H = 9$ bis 11) beständig ist, und die Pentavanadinsäure ($H_4V_5O_{16}^{3-}$), deren Existenzbereich im sauren Gebiet ($p_H = 2{\cdot}2$ bis 7) liegt. Der Ausdruck λ/D, dessen Werte in der vierten Spalte der Tabelle 14 eingetragen sind, ist praktisch als konstant zu bezeichnen; die Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert (0·730) beträgt maximal nur 3·7%. Auch die Abb. 9, in welcher für die Cellamembran C 4 das Verhältnis λ/D in Abhängigkeit von der Diffusions-

konstanten graphisch dargestellt ist, zeigt den großen Unterschied der Cellafilter gegenüber den Cellophanmembranen (vgl. Abb. 7).

Zur Brauchbarkeit der Cellafilter als Dialysiermembranen ist also folgendes zu sagen: Die Dialysekoeffizienten, die unter Verwendung einer Cellamembran mit einem mittleren Porenradius von 500 Å gemessen wurden, sind den entsprechenden Diffusionskonstanten proportional. Eine Behinderung der Dialyse, die sich bei den Cellophan- und Cuprophanmembranen mit wachsendem Gewicht bzw. Radius des wandernden Teilchens immer stärker bemerkbar machte und die durch den im Vergleich zum Teilchenvolumen zu kleinen Porendurchmesser bedingt war, ist bei den Cellafiltern nicht vorhanden. Jedenfalls ist keine Behinderung mehr festzustellen innerhalb des von uns untersuchten Bereiches der Molekülgröße, also für Ionengewichte zwischen 35 und 1500. Somit führt die Berechnung von Molekulargewichten nach der Formel:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} \tag{7}$$

zu richtigen Ergebnissen, wenn die Dialysekoeffizienten λ_1 und λ_2 mit Hilfe einer Cellamembran (Porenradius: 500 Å) bestimmt werden. Bei der Messung von Dialysekoeffizienten mit einem Cellafilter ist allerdings darauf zu achten, daß nach dem Aufspannen der Membran bereits genügend lange Zeit vergangen ist und die Membran ihre Durchlässigkeit während der Messungen nicht mehr ändert. Eine solche Prüfung ist sehr einfach, dadurch, daß man denselben Stoff in Abständen von einigen Tagen dialysiert und feststellt, ob die Dialysekoeffizienten übereinstimmen.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Dialysemethode von Brintzinger kann unter gewissen Voraussetzungen als brauchbare Methode zur Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe bezeichnet werden. Die nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$$

berechneten Dialysekoeffizienten λ sind außer von dem Molekulargewicht des dialysierenden Stoffes von einer ganzen Reihe anderer Größen abhängig, z. B. von den Abmessungen und Eigenschaften der Apparatur, von der verwendeten Dialysiermembran und von der Zusammensetzung der Lösungen. Es ist daher erforderlich, daß die Dialysekoeffizienten verschiedener Substanzen, die man zwecks Bestimmung der Molekülgröße zueinander in Beziehung setzen will,

unter völlig gleichen äußeren Bedingungen gemessen sind. Dabei sind im besonderen die folgenden Punkte zu beachten:

1. Da die Art und Geschwindigkeit des Rührens der Innen- und Außenlösung auf den Wert des Dialysekoeffizienten von Einfluß ist, muß während aller Dialysen, die miteinander verglichen werden sollen, die Rührvorrichtung dieselbe sein und jeder der beiden Rührer die gleiche, konstante Drehgeschwindigkeit haben.

2. Bei Ionengewichtsbestimmungen darf die Art und die Konzentration des Fremdelektrolyten von Dialyse zu Dialyse nicht geändert werden, weil die Dialysekoeffizienten von dem Fremdelektrolyten und seiner Konzentration stark abhängen. Nur bei Benutzung von Natriumnitratlösungen kann im Bereich $^1/_2$ norm. bis 8 norm. Lösungen auf die Forderung gleicher Konzentration verzichtet werden, da hier das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit der Lösung — wie bei der Diffusion das Produkt aus der Diffusionskonstanten und der Zähigkeit für alle Fremdelektrolyte — konstant ist.

3. Als Dialysiermembranen dürfen nur solche Kapillarsysteme verwendet werden, deren Porenradius wesentlich größer als der Radius der wandernden Teilchen ist. Die von Brintzinger empfohlenen Membranen aus Cellophan und Cuprophan sind zu engporig, was für verschiedene Stoffe eine verschieden große Behinderung der Dialyse zur Folge hat; demgemäß sind die Dialysekoeffizienten, die mit Hilfe einer Cellophan- oder Cuprophanmembran bestimmt sind, den zugehörigen Diffusionskonstanten nicht proportional und liefern bei der Berechnung von Molekular- oder Ionengewichten falsche Ergebnisse. Während also die Cellophan- und Cuprophanfolien als Dialysiermembranen ungeeignet sind, haben sich Cellafilter mit einem mittleren Porenradius von 500 Å für Substanzen mit Molekulargewichten, die zwischen den Grenzen 35 und 1500 liegen, als durchaus brauchbar erwiesen.

4. Bei der Verwendung der weitporigen Cellafilter oder ähnlicher Membranen mit verhältnismäßig großen Porenradien muß das Dialysiergefäß — zum Unterschied von der Versuchsanordnung von Brintzinger — soweit in die Außenlösung eintauchen, daß sich die Flüssigkeitsniveaus der beiden Lösungen in gleicher Höhe befinden. Ist der Höhenunterschied der Flüssigkeitsoberflächen der Innen- und Außenlösung größer als 2 mm, so findet neben dem Dialysevorgang eine Filtration statt, wodurch falsche Dialysekoeffizienten erhalten werden.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Heliumbildung aus α-Strahlern. II[1]).

Die Bestimmung der Zerfallskonstanten von Uran und Radium.

Von

Paul L. Günther.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 39.)

Es wird die aus Uran gebildete Heliummenge bestimmt und daraus die Zerfallskonstante des $U\,I$ zu $1{\cdot}74\cdot10^{-10}a^{-1}$ errechnet. Dieser Wert ist 10·8% größer als der zur Zeit gültige Wert; als Ursache hierfür wird eine Verunreinigung des verwendeten Uransalzes mit α-strahlenden Substanzen angenommen. In gleicher Weise wird die Heliumbildung aus Radium gemessen; aus den gemessenen Werten errechnet sich die Zerfallskonstante des Radiums zu $4{\cdot}35\cdot10^{-4}a^{-1}$, die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde emittierten α-Teilchen zu $3{\cdot}67\cdot10^{10}$. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den neuesten nach physikalischen Methoden erhaltenen Werte.

Die Möglichkeit, Heliummengen von 10^{-6} cm³ aufwärts mit einer Genauigkeit von 1% messen zu können[2]), eröffnet einen Weg, die Heliumerzeugung langlebiger α-strahlender radioaktiver Substanzen in nicht zu langen Versuchszeiten mit experimentell bequem zu handhabenden Mengen zu bestimmen. Da die Bestimmung der angewandten Substanzmenge mindestens mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt werden kann, so läßt sich die Zerfallskonstante langlebiger α-Strahler mit einer Genauigkeit bestimmen, die einen Vergleich mit den Ergebnissen nach der komplizierteren Methode der α-Teilchenzählung zuläßt. Schon in den Frühzeiten der Radioaktivität haben Soddy[3]) und Strutt[4]) solche Bestimmungen mit Uran und Thorium durchgeführt, die jedoch nur orientierenden Charakter haben konnten, da die Messung des Heliums noch nicht die erforderliche Genauigkeit besaß.

Wir haben die Heliumbildung aus Uran und zur Kontrolle der Methode die Heliumbildung aus Radium gemessen, dessen Zerfallskonstante als eine der am genauesten bestimmten radioaktiven Konstanten angesehen werden kann.

---

[1]) Heliumbildung aus α-Strahlen I. Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 331. [2]) F. Paneth und W. D. Urry, Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 110. [3]) F. Soddy, Philos. Mag. (6) **16** (1908) 513. Radium **5** (1909) 361. Physik. Z. **10** (1909) 41. [4]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **84** (1910) 379.

Durchführung der Uranversuche.

Um eine einwandfreie Messung des aus dem Uran gebildeten Heliums auf 1% zu ermöglichen, mußte die Bildung von 10^{-5} cm³ Helium abgewartet werden. Die quantitative Erfassung des Heliums ist mit Sicherheit nur aus Lösungen möglich. Aus apparativen Gründen und wegen der Kosten ist der Menge des zu verwendenden Uransalzes eine obere Grenze gesetzt.

Da sich rund 1000 cm³ Lösung noch bequem handhaben lassen, können bei Verwendung von Uranylnitrat rund 150 g Uran angewendet werden. Diese Menge entwickelt 10^{-5} cm³ Helium in etwa 3 Jahren. Bei einem Helium-Neon-Gehalt der Luft von $2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$% würde die Gegenwart von 0·01 cm³ Luft auf die zu messende Heliummenge bereits einen meßbaren Fehler von 2% bedeuten. Es kam daher darauf an, 1. die Lösung des Uransalzes vor Beginn des Versuches sorgfältig von Luft zu befreien, 2. das Eindringen von mehr als 10^{-3} cm³ Luft während der dreijährigen Versuchsdauer zu verhindern und 3. das in dieser Zeit gebildete Helium verlustlos aufzufangen.

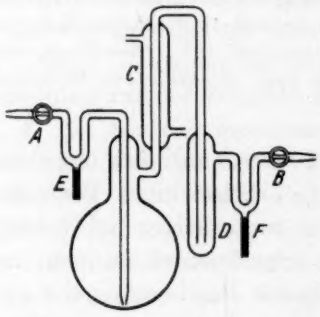

Abb. 1.

Hierzu bedienten wir uns des in Abb. 1 wiedergegebenen Apparates. Der $1\,^1/_2$-Literkolben aus gewöhnlichem Glas wird zu $^3/_4$ mit der Uranylnitratlösung gefüllt und nach Leerpumpen des Kolbens bei *A* vollkommen luftfreier Elektrolytwasserstoff[1]) eingeleitet, der bei *B* abgesaugt wird. Während des einstündigen Durchleitens von Wasserstoff wird der Kolben im Wasserbad bis auf 60° erwärmt. Ein Teil des Wasserdampfes wird durch den Wasserkühler *C*, ein weiterer Teil in der mit Eis-Kochsalz gekühlten Falle *D* und der Rest in einem hinter *B* befindlichen, mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß zurückgehalten. Nach dem Ausspülen werden die Hähne bei *A* und *B* und die Stockschen Quecksilberventile bei *E* und *D* geschlossen.

Um uns von dem Erfolg des Ausspülens der Kolben zu überzeugen, wurde am folgenden Tag nochmals in der beschriebenen Weise $^1/_2$ Stunde lang Wasserstoff durch die Kolben geleitet und auf einen Gehalt an Helium-Neon geprüft; dieser betrug bei sämt-

[1]) F. Paneth und K. Peters, Z. physik. Chem. **134** (1928) 365.

lichen Kolben weniger als 10^{-8} cm³. Im ganzen wurden drei Kolben mit Uranlösung und ein vierter Kolben mit Wasser hergerichtet und geprüft. Sie blieben dann 3 Jahre lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das in den Kolben gebildete Helium aufgefangen und gemessen. Hierzu wurde der Kolben durch den Schliff *D* an die Universalapparatur[1]) angeschlossen und ebenso wie früher beim Ausspülen $^1/_2$ Stunde lang Wasserstoff durch den Kolben geleitet. Die Menge des Spülwasserstoffes beträgt ungefähr 1000 cm³, darin befindet sich das gesamte Helium in der Größenordnung von 10^{-5} cm³. Weil die Verbrennung so großer Wasserstoffmengen umständlich sein würde, wurde während des Ausspülens der Wasserstoff ständig mit erhitztem Calcium[2]) im „Calciumofen"[3]) absorbiert. Da die Absorption sehr schnell erfolgte, so herrschte auf der Austrittsseite des Wasserstoffes nie ein höherer Druck als 60 mm Quecksilber, während er unter Atmosphärendruck in den Kolben eintrat; dadurch wurde eine lebhafte Gasströmung erzielt und eine Rückdiffusion des Heliums in den Kolben vermieden. Durch eine Wiederholung des Ausspülens nach dem Versuch wurde sichergestellt, daß sämtliches Helium restlos aus dem Kolben entfernt war. Nach dem Erkalten des Calciumofens wurde das Restgas mit Sauerstoff in die Analysenapparatur überführt und hier in bekannter Weise gereinigt und spektroskopisch geprüft. In dem Helium waren Spuren Neon zu erkennen, aus der Stärke der Linien konnte geschätzt werden[4]), daß der Neongehalt wesentlich kleiner als 1 % war. Die quantitative Messung wurde in der früher ausführlich beschriebenen Weise unter Verwendung der Unterteilungspipette vorgenommen[5]).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

	Uran in g	Versuchsdauer in Tagen	Helium in cm³ · 10⁷		Helium in cm³ pro g und Tag
			gef.	abzügl. Leerversuch	
1.	140·2	1152	151·$_6$	148·$_6$	9·2$_0$ · 10^{-11}
2.	142·4	1148	149·$_6$	146·$_6$	8·1$_7$ · 10^{-11}
3.	135·1	1145	142·$_1$	139·$_1$	8·9$_9$ · 10^{-11}
4.	Leerversuch	1142	3·0	—	—

[1]) P. L. Günther, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 331. [2]) F. Soddy, Proc. Roy. Soc. London (A) **78** (1906) 429. [3]) F. Paneth und K. Peters, Z. physik. Chem. **134** (1928) 59. [4]) P. L. Günther und F. Paneth, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 401. [5]) P. L. Günther, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 333.

Das verwendete Uranylnitrat war ein Kahlbaum-Präparat „reinst", von diesem wurden für jeden Kolben rund 300 g gelöst. Die genaue Bestimmung des Urans geschah durch bromometrische Titration des in einem aliquoten Teil als Oxychinolat gefällten Urans[1].

Nach den technischen Methoden der Gewinnung von Uransalzen aus Uranmineralien sollten die das Mineral begleitenden Elemente Thorium, Barium, Blei und Wismut praktisch vollkommen entfernt sein und damit auch deren radioaktive Isotope und Homologe. Unter dieser Voraussetzung ist dann alles Helium nur vom Uran gebildet worden, da die Nachbildung α-strahlender Substanzen innerhalb der Versuchszeit unmerklich klein bleibt. Es ist aber bekannt[2], daß ein Teil der Aktivität des Uranminerals in den Rückständen der Aufarbeitung und auch bei den Uranprodukten verbleibt. Daher haben wir bei den Versuchen 2 und 3 die Uranlösung vor dem Einschließen einer Reinigung unterworfen, indem wir nach Zusatz von etwas Blei- und Wismutsalz in saurer Lösung eine Schwefelwasserstoffällung und anschließend nach Zusatz von Bariumsalz eine Sulfatfällung durchführten.

Da Glas auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über längere Zeit kleine Mengen Helium und Neon abgibt, wobei das Helium gegenüber dem Helium-Neonverhältnis in Luft angereichert ist, wurde ein Kolben (Leerversuch 4) mit angesäuertem Wasser in der gleichen Weise wie die Kolben mit den Uranlösungen behandelt. Das im Leerversuch gefundene Edelgas bestand aus Helium-Neon, seine Menge entsprach, verglichen mit dem Galvanometerausschlag von reinem Helium, einer Menge von $3 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium. Da angenommen werden darf, daß diese Menge bei allen Versuchen gleich bleibt, wurde dieser Wert von dem gemessenen Heliumwert der Uranversuche abgezogen.

Wie Tabelle 1 erkennen läßt, ist die Heliumentwicklung in Versuch 1 mit dem nicht vorbehandelten Uran etwas größer. Bei den beiden anderen Versuchen beträgt die Heliumentwicklung im Mittel $8{\cdot}97 \cdot 10^{-11}$ cm³ pro Gramm und Tag. Läßt man, wie dies im Bericht der Internationalen Radium-Standard-Kommission von 1930[3] geschieht, die Abzweigung der Actiniumreihe außer acht, so entfällt wegen der beiden α-strahlenden Uranisotope die Hälfte des Heliums

[1] F. Hecht und W. Reich-Röhrwig, Mh. Chem. **53** bis **54** (1929) 596.
[2] St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig 1927. S. 387.
[3] Physik. Z. **32** (1930) 567.

auf das *U I*. Aus den Versuchen 2 und 3 errechnet sich dann unter Verwendung der Werte $6{\cdot}03 \cdot 10^{23}$ für die LOSCHMIDTsche Zahl und 238·07 für das Atomgewicht des Urans die Zerfallskonstante des *U I* zu $1{\cdot}74 \cdot 10^{-10}\, a^{-1}$.

Dieser Wert ist erheblich größer als die Werte, die in den letzten Jahren auf Grund sehr sorgfältiger Zählung der emittierten α-Teilchen gefunden wurden[1]). Legt man den Wert von R. SCHIEDT zugrunde, den ST. MEYER[2]) für den zur Zeit besten hält, so ist der von uns gefundene Wert um 10·8% zu groß. Wir glauben die Ursache dafür darin zu sehen, daß unsere Präparate noch Spuren radioaktiver Verunreinigungen enthielten, weil wir es leider unterlassen hatten, eine Fällung mit Thorium vorzunehmen, wodurch Jonium entfernt worden wäre. Falls das zur Herstellung des Uransalzes verwendete Uranmineral Thorium enthielt, was wahrscheinlich ist, so kommt als weitere radioaktive Verunreinigung hauptsächlich noch Radiothor in Frage, das ebenfalls durch eine Thoriumfällung zu entfernen ist.

Wir beabsichtigen daher, diese Versuche mit einwandfrei gereinigtem Material zu wiederholen und hoffen dann zu Werten für die Zerfallskonstante des Urans zu kommen, die mit den neuesten, nach physikalischen Methoden gewonnenen besser übereinstimmen.

Durchführung der Radiumversuche.

Die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde ausgesandten α-Teilchen ist mit einer Genauigkeit von 1% bekannt, sie beträgt $3{\cdot}7 \cdot 10^{10}$ [3]). Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich daher die von uns bei den Uranversuchen angewandte Methode auf ihre Zuverlässigkeit und Genauigkeit prüfen.

Die ersten quantitativen Messungen der Erzeugung von Helium aus Radium und seinen kurzlebigen Folgeprodukten wurden von J. DEWAR[4]) angestellt und kurze Zeit später von BOLTWOOD und RUTHERFORD[5]) wiederholt. In jener Zeit wurde mit dem Wert $3{\cdot}4 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen/Sekunde für Radium gerechnet. Legt man den

[1]) A. F. KOVARIK und N. J. ADAMS, Physic. Rev. **40** (1932) 718. R. SCHIEDT, Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **144** (1935) 191. [2]) ST. MEYER, Anz. Akad. Wiss. Wien **75** (1939) 7. [3]) ST. MEYER (loc. cit.) weist mit Nachdruck darauf hin, daß diese Angabe keine größere Genauigkeit haben kann als etwa auf 1%. [4]) J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. London (A) **81** (1908) 280; **83** (1910) 404. [5]) BOLTWOOD und RUTHERFORD, Wiener Ber. **120** (1911) 313. Philos. Mag. **22** (1911) 586.

heute angenommenen Wert $3{\cdot}7 \cdot 10^{10}$ zugrunde, so ergibt sich, daß bei den Versuchen von DEWAR die von 1 g Radium mit seinen ersten Zerfallsprodukten gebildete Heliummenge 4·6% und bei den Versuchen von BOLTWOOD und RUTHERFORD 9·3% zu niedrig ist. Bei diesen Versuchen wurde die Heliumentwicklung aus 192 mg Radium während 83, 132 und 190 Tagen gemessen. Bei unseren eigenen Versuchen verwandten wir 16·4 mg Radium während 90 bis 150 Stunden.

Die von uns gewählte Versuchsanordnung ist der bei den Uranversuchen beschriebenen ähnlich, sie weicht aber in einigen Punkten von jener ab, da auf die Eigenschaften der gasförmigen Emanation besondere Rücksicht genommen werden mußte. Die Radiumlösung wird in einem 500-cm³-Durchströmungskolben aus Jenaer Glas gefüllt (Abb. 2). Damit alles Helium erfaßt werden kann, muß dafür gesorgt werden, daß keine Emanation im Gasraum zerfällt, weil sonst ein Teil der α-Teilchen in die Glaswände geschossen und darin festgehalten werden würde, daher wird der Kolben bis zu den Hähnen mit Lösung angefüllt. Auf die Verwendung von STOCKschen Ventilen kann verzichtet werden, da in der kurzen Versuchszeit die Hähne dicht genug halten, um das Eindringen störender Luftmengen zu verhindern. Um zu vermeiden, daß beim Ausspülen der Kolben mit Wasserstoff die Lösung in die Rohrleitung gedrückt wird, ist an der Austrittsseite ein Zweikugelrohr mit Tropfenfänger angebracht. Die Hähne sind durch kräftige Gummibänder gesichert, damit sie nicht unter dem durch die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff erzeugten Druck herausgedrückt werden; während des Ausspülens wird der Hahn an der Austrittsseite mit Wasser gekühlt. Der Kolben war vor dem Füllen 3 Stunden mit einer verdünnten Bariumchloridlösung ausgekocht worden, dadurch sollte in der Oberfläche des Glases vorhandenes Sulfat gebunden werden, um später die Bildung von Radiumsulfat im Kolben auszuschließen, denn in diesem würde Helium festgehalten werden.

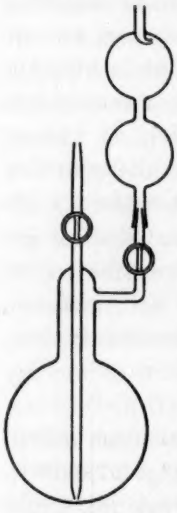

Abb. 2.

Das Radiumchlorid wurde vor seiner Verwendung einer chemischen Reinigung unterworfen. Da das Radiumpräparat nachweislich schon 10 Jahre in unserem Besitz war, enthielt es Polonium und *RaD*,

jenes mußte als α-Strahler, dieses als das Polonium schnell nachliefernde Substanz entfernt werden. Hierzu wurde die salzsaure Lösung des Radiumsalzes mit einigen Milligramm Pb^{2+} und Bi^{3+} versetzt und eine Schwefelwasserstoffällung gemacht. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages wurde im Filtrat, das von Schwefelwasserstoff befreit war, nach Zusatz von einigen Milligramm Ba^{2+} eine Carbonatfällung durchgeführt. Der $Ra-Ba-$Carbonat-Niederschlag wurde nach dem Trocknen in ein Glasröhrchen eingeschmolzen.

Die Aktivität des Präparates wurde 4 Wochen später nach Einstellung des Gleichgewichtes durch Vergleich der γ-Aktivität mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Präparat gemessen, dessen Gehalt mit 10·01 mg *Ra*-Element angegeben war. Nach Angaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt war es eingefüllt in ein Glasrohr von 0·5 mm Wandstärke und in ein amtliches Umschlußrohr aus Glas von 0·35 mm Wandstärke eingeschlossen. Um gleiche Absorptionsverhältnisse zu haben, war das Versuchspräparat in ein Glasrohr von 0·85 mm Wandstärke und gleicher Länge wie der Standard eingeschlossen worden. Seine Stärke wurde als Mittel aus drei Messungen zu $16{\cdot}4_5$ mg bestimmt.

Nach der genauen Aktivitätsbestimmung wurde das Röhrchen geöffnet, sein Inhalt in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung in den Kolben übergespült. Die Weiterbehandlung erfolgte, wie schon beschrieben. In Tabelle 2 sind die Versuchsdaten und Ergebnisse von vier Versuchen aufgeführt, die hintereinander durchgeführt wurden, d. h. das Ende des Versuches 1 war der Beginn von Versuch 2 usw.

Tabelle 2.

	Versuchsdauer in Stunden	Helium in cm³	
		gef.	pro mg *Ra* und Sek.
1.	92·0	$136{\cdot}10^{-7}$	$1{\cdot}35\cdot10^{-12}$
2.	119·0	$198{\cdot}10^{-7}$	$1{\cdot}36\cdot10^{-12}$
3.	120·5	$199{\cdot}10^{-7}$	$1{\cdot}37\cdot10^{-12}$
4.	150·0	$268{\cdot}10^{-7}$	$1{\cdot}37\cdot10^{-12}$

Die Berechnung des aus dem Radium gebildeten Heliums erfolgt nach RUTHERFORD[1]) folgendermaßen: Wenn x das Volumen des pro Stunde aus dem Radium entwickelten Heliums und y das

[1]) E. RUTHERFORD, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen. Leipzig 1913. S. 501.

aus der Emanation und den beiden folgenden α-Strahlern entwickelte Helium ist, dann ist $y = 3x$, wenn die Emanation mit Folgeprodukten im Gleichgewicht mit Radium ist. Nun wird zu Beginn jedes Versuches die Emanation vollständig aus der Radiumlösung entfernt und während des Versuches wieder nachgebildet, unter der zulässigen Annahme, daß *RaA* und *RaC* in jedem Augenblick mit der jeweils vorhandenen Emanation im Gleichgewicht sind, ist dann die Menge Q des während t Stunden erzeugten Heliums gleich

$$xt + y\int_0^t (1 - e^{-\lambda t})\,dt = xt + y\left[t - \frac{(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda}\right],$$

wo λ die Zerfallskonstante der Radiumemanation ist ($7{\cdot}549 \cdot 10^{-3}/h$). Setzt man in diese Gleichung den Wert $3x$ für y ein, so erhalten wir

$$x = \frac{Q}{t + 3\,(t - (1 - e^{-\lambda t})/\lambda)}$$

für die vom Radium allein pro Stunde entwickelte Heliummenge. In Spalte 3 der Tabelle 2 sind die aus dem Wert für x sich ergebenden Heliummengen angegeben, die von 1 mg *Ra*-Element ohne Folgeprodukte pro Sekunde gebildet werden. Aus dem Mittelwert $1{\cdot}36 \cdot 10^{-12}$ cm³ von vier Versuchen errechnet sich, daß 1 g Radium pro Sekunde $3{\cdot}6_7 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen aussendet, daraus folgt:

$$\lambda = 4{\cdot}35 \cdot 10^{-4}\,a^{-1};$$

nach St. Meyer[1]) können derzeit als beste Werte gelten:

$$\lambda = 4{\cdot}38 \cdot 10^{-4}\,a^{-1};$$

Zahl der $\alpha/\mathrm{sec} \cdot 3{\cdot}7 \cdot 10^{10}$. Mit diesen Werten stimmen die von uns gefundenen Werte sehr gut überein, wodurch die Zuverlässigkeit unserer Methode erwiesen ist.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, wofür ich dieser meinen besten Dank ausspreche.

[1]) St. Meyer, Anz. Akad. Wiss. Wien **75** (1938) 11.

Königsberg, Chemisches Institut der Universität.

Breslau, Anorgan.-Chem. Institut der Techn. Hochschule und Universität.

Über die Abweichung des Äquivalenzvolumens von dem Umschlagsvolumen bei den potentiometrischen Titrationen.

Von

I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 39.)

Es wird versucht, die bei den unsymmetrischen Reaktionen auftretende Differenz zwischen Äquivalenz- und Umschlagsvolumen als Funktion der Gleichgewichtskonstante und der experimentellen Bedingungen (Verdünnung der zu titrierenden Lösung, Konzentration der Reagentien) darzustellen.

Es wurde zuerst von F. L. Hahn und M. Frommer[1]) gezeigt, daß nur für bestimmte symmetrische Reaktionen der Äquivalenzpunkt mit dem auf potentiometrischem Wege aus dem Maximum des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV$ abgeleiteten Wendepunkt zusammenfällt. Sonst besteht zwischen Äquivalenz- und Umschlagsvolumen eine von der Unsymmetrie der chemischen Reaktion abhängige Differenz, die von F. L. Hahn, M. Frommer und R. Schulze[2]) in einer späteren Arbeit formuliert wurde.

Die Möglichkeit, Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen durch potentiometrische Titrationen zu bestimmen, ist von F. L. Hahn und R. Klockmann[3]) hervorgehoben worden. Für eine derartige Verwendung der potentiometrischen Titrationen haben sie nur die symmetrischen Reaktionen einer rechnerischen Behandlung unterworfen. Die theoretischen Schlüsse wurden dann experimentell glänzend bestätigt.

In folgenden werden wir versuchen, die für unsymmetrische Reaktionen vorhandene Differenz Äquivalenz-Wendepunkt-Volumen in ihrer Abhängigkeit von den der Messung unmittelbar zugänglichen Größen einerseits und von der Gleichgewichtskonstante anderseits darzustellen. Es wird sich dann leicht ergeben, unter welchen gün-

[1]) F. L. Hahn und M. Frommer, Z. physik. Chem. **127** (1927) 1.
[2]) F. L. Hahn, M. Frommer und R. Schulze, Z. physik. Chem. **138** (1928) 390.
[3]) F. L. Hahn und R. Klockmann, Z. physik. Chem. **146** (A) (1930) 373.

stigen Umständen sich diese Konstante aus potentiometrischen Titrationen bei den unsymmetrischen Reaktionen bestimmen läßt. Es werden nur die Fällungs-, Komplexbildungs- und Redoxreaktionen einer näheren Betrachtung unterzogen.

I. Fällungsreaktionen.

Die allgemeine, durch die Gleichung:

$$\alpha A^{(-)m} + \beta C^{(+)n} \rightleftarrows A_\alpha C_\beta$$

wiedergegebene Fällungsreaktion soll sich bei der Titration einer das Anion $A^{(-)m}$ enthaltenden Lösung mit einer Lösung des als Reagenz dienenden Kation $C^{(+)}$ abspielen. Wir bezeichnen durch V_0, C_0 das (in Liter ausgedrückte) Anfangsvolumen bzw. die (in Mol/Liter angegebene) Konzentration der zu titrierenden Lösung und durch V_r, C_r das zugesetzte Volumen bzw. die Konzentration (in denselben Einheiten gemessen) der Reagenzlösung. Rechnen wir der Einfachheit halber mit Ionenkonzentrationen statt mit deren Aktivitäten und betrachten wir einen Moment vor dem Äquivalenzpunkt, so läßt sich das Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_r} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)\right]^\alpha x^\beta = L \tag{1}$$

ausdrücken, wo x die Konzentration des Kations $C^{(+)}$ und L das Löslichkeitsprodukt des gebildeten Niederschlages $A_\alpha C_\beta$ darstellen. Ist V_r gegen V_0 zu vernachlässigen, was bei der Verwendung einer konzentrierten Reagenzlösung annähernd zulässig ist, so ist (1) durch die Formel:

$$\left[C_0 - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0} - x\right)\right]^\alpha x^\beta = L$$

zu ersetzen. Ebenso kann man das Volumen der Lösung als unbeeinflußt durch die kleinen in der Nähe des Äquivalenzpunktes hinzugefügten Reagenzmengen ansehen. Ist V_e das Äquivalenzvolumen, so wird $V_0 + V_r$ konstant und gleich $V_0 + V_e$ zu setzen; für dieses Titrationsgebiet gilt die Gleichung:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_e} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_e} - x\right)\right]^\alpha x^\beta = L\,. \tag{1'}$$

Es sei nun in der potentiometrischen Ausführung der Titration das Potential ε gemessen, welches von der Indikatorelektrode entsprechend dem sich dabei abspielenden Vorgang:

$$Me + nF \rightleftarrows C^{(+)n}$$

angezeigt wird. Das so gemessene Potential hängt bekanntlich von der Konzentration x des Kations $C^{(+)n}$ ab gemäß der Formel von NERNST:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln x. \tag{2}$$

Bei der praktischen Ausführung der Titration werden die ε-Werte als Funktion von V_r tabellarisch oder graphisch aufgetragen. Unter der Annahme, daß der Äquivalenz- und Wendepunkt zusammenfallen, wird das Äquivalenzvolumen entweder numerisch durch das Maximum des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$ ermittelt oder graphisch aus dem Wendepunkt der V_r—ε-Kurve entnommen. Daß dieses Verfahren nicht immer streng gilt, wurde, wie oben erwähnt, von F. L. HAHN und M. FROMMER bewiesen. Ist nämlich V_i das Wendevolumen, so tritt im allgemeinen eine von Null verschiedene Differenz $V_i - V_e$ auf, welche als Funktion von den sie bestimmenden Größen auszudrücken ist.

Die Äquivalenzkonzentration x_e von $C^{(+)n}$ ergibt sich aus (1), unter Berücksichtigung der Äquivalenzbedingung:

$$\alpha V_e C_r = \beta V_0 C_0. \tag{3}$$

Man erhält also:

$$x_e = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\alpha/\alpha+\beta} L^{1/\alpha+\beta}. \tag{4}$$

Um die Wendebedingung zu erhalten, ist der zweite Differentialquotient $d^2\varepsilon/dV_r^2$ zu bilden und gleich Null zu setzen. Durch Differentiation von (2) nach V_r folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dV_r} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dV_r}$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{dV_r^2} = \frac{RT}{nFx^2}\left[x\frac{d^2x}{dV_r^2} - \left(\frac{dx}{dV_r}\right)^2\right].$$

Die gesuchte Bedingung lautet also:

$$x\frac{d^2x}{dV_r^2} - \left(\frac{dx}{dV_r}\right)^2 = 0. \tag{5}$$

Soll die Berechnung dieser Differentialquotienten streng durchgeführt werden, so müssen wir uns der Gleichung (1) bedienen. Dann werden aber die Ergebnisse sehr kompliziert und unübersichtlich. Indem wir aber nur der Betrachtung eines engen Gebietes der Funktion, in der Nähe des Äquivalenzpunktes, bedürfen, so kann man die

vereinfachte Gleichung (1′) anwenden, welche, weil V_e nicht merklich von V_i verschieden ist, auch in der Form:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_i}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_i}-x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta}=L \tag{1″}$$

geschrieben werden kann. Daraus folgt:

$$\frac{dx}{dV_r}=\frac{\alpha C_r}{\beta(V_0+V_i)}\cdot\frac{x^{\alpha+\beta/\alpha}}{\frac{\beta}{\alpha}L^{1/\alpha}+\frac{\alpha}{\beta}x^{\alpha+\beta/\alpha}}$$

$$\frac{d^2x}{dV_r^2}=\left[\frac{\alpha C_r}{\beta(V_0+V_i)}\right]^2\frac{\frac{\beta}{\alpha}\cdot\frac{\alpha+\beta}{\alpha}L^{1/\alpha}x^{\alpha+2\beta/\alpha}}{\left(\frac{\beta}{\alpha}L^{1/\alpha}+\frac{\alpha}{\beta}x^{\alpha+\beta/\alpha}\right)^3}.$$

Die durch (5) ausgedrückte Bedingung wird:

$$\frac{\alpha}{\beta}x_i^{\alpha+\beta/\alpha}-\frac{\beta^2}{\alpha^2}L^{1/\alpha}=0;$$

oder:

$$x_i=\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}L^{1/\alpha+\beta}. \tag{6}$$

Die Gegenüberstellung von (4) und (6) zeigt, daß nur für eine symmetrische Fällungsreaktion ($\alpha=\beta$), x_e und x_i denselben Wert annehmen: das Äquivalenz- und Wendevolumen sind dann gleich. Ist $\alpha>\beta$, so wird $x_i<x_e$ und der Wendepunkt tritt vor dem Äquivalenzpunkt ein; die Verhältnisse kehren sich um, wenn $\alpha<\beta$.

Bei der Einführung von x_i aus (6) in die Gleichung (1″), gelangt man, unter Berücksichtigung der Äquivalenzbedingung (3), zu dem wichtigen Ergebnis:

$$\left.\begin{aligned}V_i-V_e&=\frac{V_0+V_i}{C_r}L^{1/\alpha+\beta}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}-\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}\right]\\&=\frac{V_0+V_i}{C_r}L^{1/\alpha+\beta}U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right).\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Funktion:

$$U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)=\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}$$

kann die Unsymmetriefunktion genannt werden.

Die Differenz V_i-V_e hängt also von Größen ab, welche für die Reaktion charakteristisch sind (L, U_i), und außerdem von den Versuchsbedingungen (V_0, C_r). Wie leicht ersichtlich, wird $U_1(\beta/\alpha)$ gleich Null, wenn $\alpha=\beta$ und die Differenz V_i-V_e verschwindet.

Jetzt betrachten wir den umgekehrten Fall, wenn eine Lösung von $C^{(+)n}$ mit einer Lösung des nun als Reagenz verwendeten Anions $A^{(-)m}$ titriert wird. Wir nehmen wieder an, daß die Indikatorelektrode demselben Vorgang entspricht und die gemessenen Potentiale von der Konzentration des Kations nach der Gleichung (2) abhängen. Vor dem Äquivalenzpunkt erhält man aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$z^{\alpha}\left[\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-z\right)\right]^{\beta}=L. \qquad \text{(1 bis)}$$

In dieser Gleichung bedeutet z die Konzentration des Anions $A^{(-)m}$, während für die anderen Größen die oben festgestellten Bezeichnungen gelten. Um die Rechnung an Hand der vorstehenden Ergebnisse leicht auszuführen, werden wir setzen:

$$\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-z\right)=x.$$

Dann geht (1 bis) in eine der Beziehung (1) ähnliche Formel über:

$$\left[\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-x\right)\right]^{\alpha}x^{\beta}=L,$$

welche für ein begrenztes Intervall in der Nähe der Äquivalenz durch die Gleichung:

$$\left[\frac{V_r C_r}{V_0+V_i}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_0 C_0}{V_0+V_i}-x\right)\right]^{\alpha}x^{\beta}=L \qquad \text{(1'' bis)}$$

ersetzt werden kann.

Als Äquivalenzbedingung gilt:

$$\alpha V_0 C_0=\beta V_e C_r. \qquad \text{(3')}$$

Sie führt natürlich zu demselben x_e-Wert wie (4).

Die Wendepunktsbedingung ist wieder durch die Gleichung (5) ausgedrückt. Man sieht ohne weiteres, daß auch in diesem Falle x_i sich durch dieselbe Formel (6) berechnen läßt. Aus (6), (1'' bis) und (3') folgt:

$$\left.\begin{aligned} V_i-V_e&=\frac{V_0+V_i}{C_r}L^{1/\alpha+\beta}\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}\right]\\ &=\frac{V_0+V_i}{C_r}L^{1/\alpha+\beta}U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right).\end{aligned}\right\} \qquad \text{(7 bis)}$$

Die neue Unsymmetriefunktion:

$$U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)=\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\beta/\alpha+\beta}-\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta}$$

Tabelle 1.

α	β	β/α	$U_1(\beta/\alpha)$	$U_2(\beta/\alpha)$
—	—	0	0·000	1·000
5	1	$\frac{1}{5}$	−0·429	2·147
4	1	$\frac{1}{4}$	−0·539	2·153
3	1	$\frac{1}{3}$	−0·675	2·027
2	1	$\frac{1}{2}$	−0·750	1·500
3	2	$\frac{2}{3}$	−0·602	0·903
4	3	$\frac{3}{4}$	−0·475	0·633
5	4	$\frac{4}{5}$	−0·388	0·485
1	1	1	0·000	0·000
4	5	$\frac{5}{4}$	0·485	−0·388
3	4	$\frac{4}{3}$	0·633	−0·475
2	3	$\frac{3}{2}$	0·903	−0·602
1	2	2	1·500	−0·750
1	3	3	2·027	−0·675
1	4	4	2·153	−0·539
1	5	5	2·147	−0·429

ist sofort aus $U_1(\beta/\alpha)$ zu erhalten durch Vertauschen der Koeffizienten α und β.

In der vorliegenden Tabelle sind einige Werte von U_1 und U_2 für die häufig vorkommenden α- und β-Koeffizienten wiedergegeben. In der Abbildung sind U_1 (Kurve I) und U_2 (Kurve II) als Funktion von β/α aufgetragen.

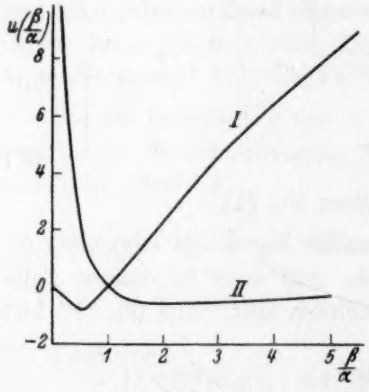

Abb. 1.

Die Formeln (7) und (7 bis) gestatten das Löslichkeitsprodukt aus den auftretenden Abweichungen des Umschlagspunktes von dem Äquivalenzpunkt bei den potentiometrischen Fällungstitrationen mit unsymmetrischen Reaktionen zu berechnen. Die Größenordnung der Abweichungen berechtigt zu dieser Aussage. So kann z. B. bei der Titration eines zweiwertigen Anions mit einem einwertigen Kation, wobei sich die Reaktion:

$$A^{2-} + 2C^+ \rightleftarrows C_2A$$

abspielt, $V_i - V_e$ etwa 0·15 cm³ erreichen, wenn $V_0 + V_i \sim 100$ cm³,

$C_r \sim 0{\cdot}10$ m und das Löslichkeitsprodukt etwa 10^{-12} beträgt. Wenn die Potentiale bis auf 0·1 mV abgelesen werden, läßt sich die Differenz $V_i - V_e$ ziemlich genau bestimmen. Ob und in wie weit störende Vorgänge (Ionenadsorption des Niederschlages ...) die praktische Leistungsfähigkeit der Methode herabsetzen, wird sich experimentell entscheiden lassen.

II. Komplexbildungsreaktionen.

Wir betrachten jetzt eine nach dem Schema:

$$aA^{(-)m} + bC^{(+)n} \rightleftarrows cD^{(-)(m-n)}$$

stattfindende Komplexbildungsreaktion, aus der das komplexe, lösliche Anion D entsteht. Dividiert man mit c und setzt:

$$\frac{a}{c} = \alpha, \quad \frac{b}{c} = \beta,$$

so geht die Reaktionsgleichung über in die folgende:

$$\alpha A^{(-)m} + \beta C^{(+)n} \rightleftarrows D^{(-)(m-n)}.$$

Es wird angenommen, daß die Lösung von $A^{(-)m}$ mit einer Reagenzlösung von $C^{(+)n}$ titriert wird. Bei der Benutzung derselben Bezeichnungen wie in der Behandlung der Fällungsreaktionen, nimmt, vor der Äquivalenz, das Massenwirkungsgesetz die Form an:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_r} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} = K\left[\frac{V_r C_r}{\beta(V_0 + V_r)} - x\right].$$

Hier stellt K die sogenannte Zerfallskonstante und x die Konzentration von $C^{(+)n}$ dar. Die Potentiale der zu verwendenden Indikatorelektrode sollen mit der Konzentration x nach der Gleichung (2) verknüpft sein. Die allgemeine Bedingung für das Auftreten des Wendepunktes der Titrationskurve ist dann durch (5) gegeben. Die Differentiation ist aber langwierig und die Rechnungsergebnisse sehr kompliziert. Man kann trotzdem zu einer befriedigenden Annäherung gelangen, indem man wieder ein sehr schmales Intervall in der Nähe der Äquivalenz betrachtet. Es ist dann, besonders wenn die Konstante K sehr klein ist, die Konzentration von D als konstant anzusehen und annähernd gleich $V_0 C_0/\alpha(V_0 + V_i)$ zu setzen. Man kann also schreiben:

$$\left[\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_i} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_i} - x\right)\right]^{\alpha} x^{\beta} = M, \tag{1a}$$

wobei:

$$M = \frac{K V_0 C_0}{\alpha(V_0 + V_i)}.$$

Es ist wieder vorausgesetzt, daß zwischen V_i und V_e kein merklicher Unterschied besteht.

Die Gleichung (1a) ist mit (1″) formell identisch. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die bei den Fällungstitrationen abgeleiteten Regelmäßigkeiten ohne weiteres auf die Komplexbildungsreaktionen aufzutragen. Es gibt folglich eine der Gleichung (7) entsprechende Formel:

$$V_i - V_e = \frac{V_0 + V_i}{C_r} M^{1/\alpha+\beta} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \frac{V_0 + V_i}{C_r}\left[\frac{V_0 C_0 K}{\alpha(V_0 + V_i)}\right]^{1/\alpha+\beta} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right), \quad (7')$$

welche, bei der Titration von $C^{(+)n}$ mit $A^{(-)m}$, in die folgende übergeht:

$$V_i - V_e = \frac{V_0 + V_i}{C_r} M^{1/\alpha+\beta} U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \frac{V_0 + V_i}{C_r}\left[\frac{V_0 C_0 K}{\alpha(V_0 + V_i)}\right]^{1/\alpha+\beta} U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right). \quad (7'\text{bis})$$

Diese Formeln gelten nur für den Fall, daß der Komplex D, ohne Zwischenbildung einer einfachen Verbindung, direkt aus den Ionen $A^{(-)m}$ und $C^{(+)n}$ entsteht. Aus diesem Grunde und wegen ihrer angenäherten Gültigkeit verlieren sie an praktischer Bedeutung.

III. Redoxreaktionen.

Die folgenden Überlegungen beziehen sich ausschließlich auf Redoxvorgänge, welche als Ionenisomerisationen aufgefaßt werden können. Es sei, als Beispiel, die Reaktion:

$$Sn^{4+} + 2\,Cr^{2+} \rightleftarrows Sn^{2+} + 2\,Cr^{3+}$$

angeführt. Der Verallgemeinerung halber, werden wir von der Reaktionsgleichung:

$$\alpha\,Ox_1 + \beta\,Red_2 \rightleftarrows \alpha\,Red_1 + \beta\,Ox_2$$

ausgehen. Eine Lösung von Ox_1 wird mit einer Lösung von Red_2 titriert. Vor der Äquivalenz gibt das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$\left[\frac{\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_r} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)}\right]^{\alpha}\left[\frac{x}{\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x}\right]^{\beta} = K, \quad (8)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante und x die Konzentration von Red_2 bezeichnen, während den anderen Größen die übliche, oben festgestellte Bedeutung zukommt. Es wird weiter angenommen, daß man bei der potentiometrischen Titration eine Indikatorelektrode anwendet, welche dem Vorgang:

$$Red_1 + nF \rightleftarrows Ox_1$$

entspricht. Die Potentiale derselben, die nach der bekannten Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\frac{V_0 C_0}{V_0 + V_r} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0 + V_r} - x\right)} \quad (9)$$

von den Konzentrationen der betrachteten Valenzstufen abhängen, werden als Funktion von V_r graphisch oder tabellarisch aufgestellt. Um die Äquivalenz- und Umschlagsbedingungen leichter hervorzuheben und die Ergebnisse analog den bei Fällungstitrationen gefundenen Regelmäßigkeiten nachzubilden, werden wir setzen:

$$\frac{\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r} - x\right)}{\frac{\alpha}{\beta}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r} - x\right)} = \varrho.$$

Demzufolge nimmt (8) die Form an:

$$\varrho^{\alpha}\left[\frac{\alpha V_r C_r}{\beta V_0 C_0}(\varrho+1) - 1\right]^{\beta} = K \tag{10}$$

und (9) vereinfacht sich zu (9′):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln\varrho. \tag{9′}$$

Aus der Äquivalenzbedingung:

$$\beta V_0 C_0 = \alpha V_e C_r \tag{11}$$

ergibt sich:

$$\varrho_e = K^{1/\alpha+\beta}, \tag{12}$$

wo ϱ_e den Äquivalenzwert von ϱ bezeichnet.

Durch die Differentiation der Gleichung (9′) findet man eine der Formel (5) ähnliche Wendepunktsbedingung:

$$\varrho\frac{d^2\varrho}{dV_r^2} - \left(\frac{d\varrho}{dV_r}\right)^2 = 0. \tag{13}$$

Die Differentialquotienten $d\varrho/dV_r$ und $d^2\varrho/dV_r^2$ sind aus (10) zu berechnen. Es ergibt sich:

$$\frac{d\varrho}{dV_r} = -\frac{\alpha C_r}{\beta V_0 C_0}\cdot\frac{(\varrho+1)^2\varrho^{\alpha+\beta/\beta}}{\varrho^{\alpha+\beta/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}K^{1/\beta}\varrho + \frac{\alpha}{\beta}K^{1/\beta}},$$

$$\frac{d^2\varrho}{dV_r^2} = \frac{\alpha^2 C_r^2(\varrho+1)^3\varrho^{2\alpha+\beta/\beta}}{\beta^2 V_0^2 C_0^2\left(\varrho^{\alpha+\beta/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}K^{1/\beta}\varrho + \frac{\alpha}{\beta}K^{1/\beta}\right)^3}\cdot$$

$$\cdot\left\{\left[\frac{\alpha+\beta}{\beta}(\varrho+1)+2\varrho\right]\left(\varrho^{\alpha+\beta/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}K^{1/\beta}\varrho + \frac{\alpha}{\beta}K^{1/\beta}\right) - \frac{\alpha+\beta}{\beta}\varrho(\varrho+1)(\varrho^{\alpha/\beta}+K^{1/\beta})\right\}.$$

Damit wird die Wendepunktsbedingung durch die Gleichung wiedergegeben:

$$\left[\frac{\alpha}{\beta}(\varrho_i+1)+2\varrho_i\right]\left(\varrho_i^{\alpha+\beta/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}K^{1/\beta}\varrho_i + \frac{\alpha}{\beta}K^{1/\beta}\right) - \frac{\alpha+\beta}{\beta}\varrho_i(\varrho_i+1)(\varrho_i^{\alpha/\beta}+K^{1/\beta}) = 0, \tag{14}$$

wo ϱ_i der Wendewert von ϱ bedeutet. Es ist nun leicht zu verifizieren, daß $\varrho_e (= K^{1/\alpha+\beta})$ nicht die reale Wurzel der letzten Gleichung bilden kann, auch dann nicht, wenn eine symmetrische Reaktion ($\alpha = \beta$) vorliegt. Streng genommen fällt also bei den Redoxreaktionen in keinem Falle das Äquivalenzvolumen mit dem Umschlagsvolumen zusammen.

Um zu einer einfacheren, der Besprechung zugänglichen Gleichung zu gelangen, werden wir ϱ_i neben α/β oder 1 vernachlässigen. Diese Annäherung ist um so mehr gestattet, je kleiner die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist. Dann geht (14) über in die Gleichung:

$$\varrho_i^{\alpha+\beta/\beta} - \left(\frac{\alpha^2}{\beta^2} - \varrho_i\right) K^{1/\beta} = 0.$$

Ist nun α/β nicht zu klein, so kann ϱ_i auch gegen α^2/β^2 vernachlässigt werden und man erhält:

$$\varrho_i = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}. \tag{15}$$

Aus (12) und (15) folgt, daß nur bei den symmetrischen Reaktionen Äquivalenz- und Umschlagspunkt angenähert übereinstimmen. Es ergibt sich weiter, nach der Einführung des so erhaltenen Wertes von ϱ_i in die Gleichung (10) und unter der Berücksichtigung der Äquivalenzbedingung (11):

$$V_i - V_e = \frac{V_0 C_0}{C_r} K^{1/\alpha+\beta} \frac{\frac{\beta}{\alpha}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}\right]}{1 + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}}$$

oder:

$$\left.\begin{aligned} V_i - V_e &= \frac{V_0 C_0}{C_r} K^{1/\alpha+\beta} \frac{\beta}{\alpha}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}\right] \\ &= \frac{V_0 C_0}{C_r} K^{1/\alpha+\beta} U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

indem man wieder $(\alpha/\beta)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}$ gegen 1 vernachlässigt. Die Unsymmetriefunktion lautet also:

$$U_1\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) = \frac{\beta}{\alpha}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}\right].$$

In dem umgekehrten Falle, bei der Titration einer Lösung von Red_1 mit einer Lösung von Ox_2, ist es vorteilhaft, die Grundgleichungen so aufzustellen, daß sich die Ergebnisse aus den oben festgestellten Regelmäßigkeiten durch Vertauschen der Koeffizienten α und β ableiten lassen.

Bezeichnet man zweckmäßig durch x die Konzentration von Ox_1, dann lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\left[\frac{x}{\frac{V_0 C_r}{V_0+V_r}-x}\right]^{\alpha}\left[\frac{\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)}{\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)}\right]^{\beta}=K. \tag{8'}$$

Setzt man wieder:

$$\frac{\frac{V_0 C_0}{V_0+V_r}-\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)}{\frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{V_r C_r}{V_0+V_r}-x\right)}=\varrho,$$

so kann (8′) in der Form geschrieben werden:

$$\left[\frac{\beta}{\alpha}\frac{V_r C_r}{V_0 C_0}(\varrho+1)-1\right]^{\alpha}\varrho^{\beta}=K. \tag{10'}$$

Diese Gleichung ist aus (10), durch Vertauschen der Koeffizienten α und β, abzuleiten. Um der Wendepunktsbedingung (13) ihre Gültigkeit zu erhalten, werden wir annehmen, daß die Potentiale der Indikatorelektrode durch die Formel:

$$\varepsilon=\varepsilon_0'+\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}=\varepsilon_0'-\frac{RT}{nF}\ln\varrho$$

gegeben sind, gemäß dem sich dabei abspielenden Teilvorgang:

$$Red_2+nF\rightleftarrows Ox_2.$$

Diesen Festsetzungen zufolge sind die Wendepunktsgleichungen (14′), (15′) und (16′) aus (14), (15) und (16) zu entnehmen, durch Vertauschen der betreffenden Koeffizienten:

$$\left.\begin{aligned}&\left[\frac{\beta}{\alpha}(\varrho_i+1)+2\varrho_i\right]\left(\varrho_i^{\alpha+\beta/\alpha}+\frac{\alpha+\beta}{\alpha}K^{1/\alpha}\varrho_i+\frac{\beta}{\alpha}K^{1/\alpha}\right)-\\&-\frac{\alpha+\beta}{\alpha}\varrho_i(\varrho_i+1)(\varrho_i^{\beta/\alpha}+K^{1/\alpha})=0,\end{aligned}\right\} \tag{14'}$$

$$\varrho_i=\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta}K^{1/\alpha+\beta}, \tag{15'}$$

$$\left.\begin{aligned}V_i-V_e&=\frac{V_0 C_0}{C_r}K^{1/\alpha+\beta}\frac{\alpha}{\beta}\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}-\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta}\right]\\&=\frac{V_0 C_0}{C_r}K^{1/\alpha+\beta}U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right).\end{aligned}\right\} \tag{16'}$$

Die Unsymmetriefunktion $U_2(\beta/\alpha)$ nimmt also die Form an:

$$U_2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)=\frac{\alpha}{\beta}\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta}-\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta}\right].$$

Der Gang der Funktionen U_1 und U_2 ist aus der Tabelle 2 und Abb. 2 (S. 386) zu ersehen.

Tabelle 2.

a	β	β/a	$U_1(\beta/a)$	$U_2(\beta/a$
—	—	0	0	∞
5	1	$\frac{1}{5}$	−0·328	8·203
4	1	$\frac{1}{4}$	−0·408	6·529
3	1	$\frac{1}{3}$	−0·513	4·619
2	1	$\frac{1}{2}$	−0·595	2·380
3	2	$\frac{2}{3}$	−0·512	1·152
4	3	$\frac{3}{4}$	−0·419	0·746
5	4	$\frac{4}{5}$	−0·352	0·550
1	1	1	0	0
4	5	$\frac{5}{4}$	+0·550	−0·352
3	4	$\frac{4}{3}$	0·746	−0·419
2	3	$\frac{3}{2}$	1·152	−0·512
1	2	2	2·380	−0·595
1	3	3	4·619	−0·513
1	4	4	6·529	−0·408
1	5	5	8·203	−0·328

Die Formeln (16) und (16′) gestatten, die Gleichgewichtskonstanten aus den Differenzen $V_i - V_e$ zu berechnen. In dem Gebiete, wo die Unsymmetriefunktionen sich schneller mit β/a verändern, sind auch die Abweichungen $V_i - V_e$ entsprechend größer als bei den Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen.

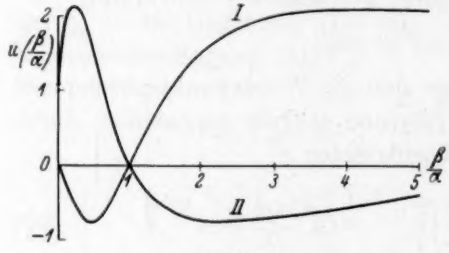

Abb. 2.

Daß die Beziehungen (7), (7 bis), (7′), (7′ bis), (16) und (16′) auch eine leichte Berücksichtigung der potentiometrischen Titrierfehler ermöglichen, ist ohne weiteres klar. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind von Kolthoff und Furman[1]) angestellt worden.

Als eine unmittelbare Anwendung der oben festgestellten Beziehungen können wir die Gleichungen ableiten, welche die Löslichkeitsprodukte und die Gleichgewichtskonstanten in ihrer Abhängigkeit von den Inflexionswerten der Differentialquotienten $(d\varepsilon/dV_r)$ wiedergeben.

[1]) Kolthoff and Furman, Potentiometric Titrations, New York, 1931, S. 18.

Durch Differentiation von (2) wurde erhalten:

$$\frac{d\varepsilon}{dV_r} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 + V_r} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{x^{\beta/\alpha}}{\frac{\beta}{\alpha} L^{1/\alpha} + \frac{\alpha}{\beta} x^{\alpha+\beta/\alpha}}. \tag{2'}$$

Bezeichnet man $(d\varepsilon/dV_r)_i$ als den Wendepunktswert des Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$ und führt den x_i-Wert aus der Gleichung (6) in (2') ein, so ergibt sich:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 + V_i} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} L^{1/\alpha+\beta}\right]^{\beta/\alpha}}{\frac{\beta}{\alpha} L^{1/\alpha} + \frac{\alpha}{\beta}\left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} L^{1/\alpha+\beta}\right]^{\alpha+\beta/\alpha}}$$

$$= \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 + V_i} \cdot \frac{\alpha+\beta}{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} L^{1/\alpha+\beta}}.$$

Daraus erhält man durch Auflösen nach L:

$$L^{1/\alpha+\beta} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 + V_i} \cdot \frac{\beta}{\alpha+\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{3\alpha/\alpha+\beta} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}. \tag{17}$$

In gewisser Hinsicht kann diese Gleichung als eine Verallgemeinerung der Beziehungen von HAHN und KLOCKMANN[1]) angesehen werden.

Setzt man $\alpha = \beta$, so vereinfacht sich (17) zu:

$$L^{1/2\alpha} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{2(V_0 + V_i)} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}, \tag{17'}$$

was für eine symmetrische Reaktion gilt.

Um auch für Redoxreaktionen die entsprechende Beziehung aufzustellen, geht man von den Gleichungen (9') aus und bildet den Differentialquotienten $d\varepsilon/dV_r$:

$$\frac{d\varepsilon}{dV_r} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dV_r} = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 C_0} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{(\varrho+1)^2 \varrho^{\alpha+\beta/\beta}}{\varrho\left[\varrho^{\alpha+\beta/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta} K^{1/\beta} \varrho + \frac{\alpha}{\beta} K^{1/\beta}\right]}. \tag{9''}$$

Diese Beziehung wird für den Inflexionswert (15):

$$-\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 C_0} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\left[1 + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}\right]^2 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta} K^{\alpha/\beta(\alpha+\beta)}}{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 K^{1/\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta} K^{1/\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta} + \frac{\alpha}{\beta} K^{1/\beta}}$$

$$= \frac{RT}{nF} \cdot \frac{C_r}{V_0 C_0} \cdot \frac{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta}\left[1 + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\beta/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}\right]^2}{K^{1/\alpha+\beta}\left[1 + \frac{\alpha}{\beta} + \frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\beta-\alpha/\alpha+\beta} K^{1/\alpha+\beta}\right]}.$$

[1]) HAHN und KLOCKMANN, Z. physik. Chem. (A) **146**, 373.

Nach der Durchführung der Operationen und Ordnung nach den Exponenten von K ergibt sich:

$$\left[\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2(\alpha+2\beta)/\alpha+\beta}+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\beta-\alpha/\alpha+\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]K^{2/\alpha+\beta}$$
$$+\left[\frac{2RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]K^{1/\alpha+\beta}+\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\cdot\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2\alpha/\alpha+\beta}=0.$$

Daraus:

$$\frac{1}{K^{\alpha+\beta}}=\frac{-\frac{2RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\pm\sqrt{\left[\frac{2RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]^2-4\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{2\alpha}{\alpha+\beta}}\left[\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{2(\alpha+2\beta)}{\alpha+\beta}}+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta}}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]}}{2\left[\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{2(\alpha+2\beta)}{\alpha+\beta}}+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta}}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]}$$

$$=\frac{-\frac{2RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i+\sqrt{\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\left[\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i+4\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}\cdot\frac{\alpha-\beta}{\beta}\cdot\frac{\alpha}{\beta}\right]}}{2\left[\frac{RT}{nF}\frac{C_r}{V_0C_0}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{2(\alpha+2\beta)}{\alpha+\beta}}+\frac{\alpha+\beta}{\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{\beta-\alpha}{\alpha+\beta}}\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i\right]}. \tag{18}$$

Im Sonderfalle $\alpha=\beta$ nimmt die Formel (18) die einfache Gestalt an:

$$K^{1/2\alpha}=\frac{-\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}}{\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}+2\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}=-\frac{1}{1+\frac{2\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}{\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}}}\sim-\frac{\frac{RT}{nF}\cdot\frac{C_r}{V_0C_0}}{2\left(\frac{d\varepsilon}{dV_r}\right)_i}. \tag{18'}$$

Wenn auch bei den Redoxreaktionen die Ergebnisse nur angenähert gelten, sind doch die Rechnungen kompliziert und mühsam.

Zur alkalischen Verseifung des Polyvinylacetates.

Von

A. Skrabal.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.)

(Eingegangen am 9. 10. 39.)

Die von S. Lee und I. Sakurada bei der alkalischen Verseifung der Vinylacetate beobachteten merkwürdigen Erscheinungen werden erörtert und ihre wahrscheinliche Erklärung wird dargelegt und begründet.

Vor kurzem haben S. Lee und I. Sakurada[1]) die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der polymeren Vinylacetate des Polymerisierungsgrades 280 und 920 gemessen und feststellen können, daß auch bei der Verseifung dieser hochmolekularen Polyvinylacetate die gewöhnliche bimolekulare Gleichung der alkalischen Verseifung gültig ist. Sie beziehen sich dabei auf die Messungen von Julius Meyer am Triacetin, nicht aber auf die theoretischen Untersuchungen von R. Wegscheider. Vor nicht zu langer Zeit habe ich das Problem der Stufenreaktion Hochpolymerer ganz allgemein behandelt[2]) und aufgezeigt, wann sich Stufenreaktionen aus dem „Gesamtumsatz" wie einfache Reaktionen berechnen lassen. Nach dem Ergebnis dieser Rechnungen und nach den bisherigen Messungen an den Estern mehrwertiger Alkohole mit primären und sekundären Alkoholgruppen stand zu erwarten, daß auch die Ester der Polyvinylalkohole das einfache Zeitgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung ergeben werden.

Nicht zu erwarten war, daß der Ester des Polyvinylalkohols, der seiner Formel[3]) nach ein mehrwertiger gesättigter Alkohol mit sekundären Alkoholgruppen ist, dieselbe Verseifungsgeschwin-

[1]) S. Lee und I. Sakurada, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 268. [2]) A. Skrabal, Österr. Chem.-Ztg. **41** (1938) 32. [3]) H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1782.

digkeit zeigt, wie das monomere Vinylacetat, das der Ester eines Enols ist. Die beiden japanischen Forscher haben nicht nur letzteres, sondern ferner auch gefunden, daß alle diese Ester ebenso rasch verseifen wie das Äthylacetat.

Vor längerer Zeit haben wir uns in einer Arbeit[1]), die den beiden Forschern entgangen ist, mit der Verseifung des monomeren Vinylacetats befaßt und gezeigt, daß die alkalische Verseifung dieses Esters keine glatte Reaktion ist, daß sie aber sehr viel rascher, etwa 100mal rascher als die des Äthylacetats erfolgt.

Diese Unstimmigkeit ist offenbar darauf zurückzuführen, daß Lee und Sakurada die alkalische Verseifung nicht wie wir in Wasser, sondern in Wasser-Methanol vorgenommen haben. Das Verhältnis von CH_3OH zu H_2O in ihrem Lösungsmittel betrug 60 : 40. Es besteht somit die Möglichkeit, daß in diesem Solvens eine „Umesterung" statthat, indem der Ester seine Alkoholkomponente gegen den Alkohol des Solvens austauscht. Die Umesterung, über welche eine reichhaltige Literatur[2]) vorliegt, ist ein der Esterverseifung vollkommen analoger Vorgang. Sie wird gleich letzterer sowohl durch Säuren als auch durch basische Stoffe katalytisch beschleunigt. Bei den Estern niedrigmolekularer Alkohole ist die Umesterungserscheinung seit langem bekannt. Nach neueren Untersuchungen ist sie auch bei den Estern hochmolekularer Alkohole festzustellen. So sagt E. Trommsdorff[3]) von der Herstellung von Polyvinylalkohol durch Hydrolyse des Polyvinylacetats mit Alkali oder Säure: „Zur Umsetzung wird meist eine alkoholische Lösung von Polyvinylacetat verwendet, als Verseifungsmittel alkoholische Natronlauge, gasförmige Salzsäure oder Schwefelsäure. Bei Verwendung saurer Katalysatoren verestert sich die abgespaltene Essigsäure mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol. Wenn in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet wird, erfolgt bereits durch eine sehr geringe Alkalimenge, z. B. 2% der Theorie, eine praktisch vollständige Verseifung des Polyvinylacetats. Bei dem beschriebenen Verfahren ist die Anwendung großer Alkoholmengen als Lösungsmittel notwendig. Nach einem neuen Verfahren kann die Verseifung des Polyvinylacetats in einem Kneter in Gegenwart von sehr geringen Methanolmengen durch-

[1]) A. Skrabal und A. Zahorka, Mh. Chem. 48 (1927) 459. [2]) Vgl. A. Skrabal, Mh. Chem. 39 (1918) 759 und A. Skrabal und M. Zlatewa, Mh. Chem. 47 (1926) 48. [3]) R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe. Leipzig 1939. S. 325.

geführt werden. Es entsteht eine breiartige Masse, aus welcher Polyvinylalkohol nach Abdestillieren des bei der Reaktion gebildeten Essigsäuremethylesters unmittelbar in Form eines lockeren Pulvers erhalten werden kann."

Diese Darlegungen betreffen das Bruttoergebnis, nicht aber den „Chemismus" des letzteren. So ist kaum anzunehmen, daß bei der sauren Katalyse Essigsäure gebildet wird und letztere sekundär mit dem Alkohol des Lösungsmittels verestert, weil dieser Vorgang erfahrungsgemäß sehr langsam erfolgt. Vielmehr ist anzunehmen, daß unter dem katalytischen Einfluß der Säure aus dem Polyvinylacetat und dem Alkohol des Solvens Polyvinylalkohol und Essigester primär gebildet werden. Dafür spricht auch die Beobachtung, wonach bei der alkalischen Reaktion bereits sehr geringe Alkalimengen das Polyvinylacetat vollständig in Polyvinylalkohol und Essigester überführen. Die von W. O. Herrmann und W. Haehmel[1]) ausgesprochene Vermutung, daß nach dem Verbrauch des Alkalis das gebildete Alkaliacetat verseifend unter Heranziehung des Lösungsmittels zur Esterbildung wirkt, ist nicht haltbar. Wenn dem so wäre, müßte Alkaliacetat dieselbe Wirkung haben wie Ätzalkali, was nicht der Fall ist. Auch hier ist anzunehmen, daß unter dem katalytischen Einfluß der geringen Mengen Ätzkali aus dem Polyvinylacetat und dem Alkohol als Lösungsmittel Polyvinylalkohol und Essigester direkt entstehen. Den Chemismus der Reaktion haben H. Staudinger, K. Frey und W. Starck[2]) richtig erfaßt: „Bei der oben beschriebenen Verseifung findet wahrscheinlich primär eine Umesterung statt; das Acetat des Polyvinylalkohols geht in Äthylacetat über, das sekundär verseift wird."

Nach diesen Überlegungen sind die von Lee und Sakurada untersuchten Vorgänge „Zweiaktreaktionen"[3]). Im ersten sehr raschen Reaktionsakte reagieren die Acetate AR mit dem Methylalkohol des Lösungsmittels unter dem katalytischen Einfluß des Ätznatrons nach:

$$AR + CH_3OH \rightleftarrows ACH_3 + ROH,$$

wobei wegen der Größe des Verhältnisses $CH_3OH : ROH$ das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichung verlagert ist. Im

[1]) W. O. Herrmann und W. Haehmel, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1659.
[2]) H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1790.
[3]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. **43** (1937) 309.

zweiten, meßbar langsam verlaufenden Reaktionsakte verseift das im ersten Akte gebildete Methylacetat vollständig nach:

$$ACH_3 + NaOH \rightarrow ANa + CH_3OH.$$

Was also LEE und SAKURADA gemessen haben, war, unabhängig von der Natur des Esters *AR*, stets die alkalische Verseifung des Methylacetats. Es darf daher nicht verwundern, wenn die gefundenen Konstanten innerhalb der Meßfehler bei allen vier Estern identisch gefunden wurden. Das gleiche gilt natürlich hinsichtlich der berechneten Aktionskonstanten und Aktivierungswärmen.

Um die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester *AR* zu erfahren, wäre es notwendig, die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel verlaufen zu lassen. Als solches käme vor allem Wasser-Dioxan in Betracht.

Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode bei der Elektrolyse komplexer Salze.

Von

A. Glazunov, O. Starosta und **V. Vondrášek.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für theoretisches Hüttenwesen an der Montanistischen Hochschule zu Příbram.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 39.)

Die Tatsache, daß es sich bei der kathodischen Ausscheidung der Metalle im Falle der Elektrolyse aus komplexen Salzen um einem sekundären Prozeß handelt, wurde durch Versuche bestätigt.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

An die Kathodenoberfläche wurden schwache Glasfäden gespannt. Diese Fäden waren schon nach einer kurzen Dauer der Elektrolyse (35 bis 50 Sekunden), ähnlich wie die Kathode selber, von einer dünnen Schicht des sich an der Kathode ausscheidenden Metalles bedeckt.

Die eigenartigen Wachstumsformen des aus den Lösungen komplexer Salze sich ausscheidenden kathodischen Niederschlages haben schon früher die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher erregt. Es war klar, daß der Prozeß der kathodischen Abscheidung der Metalle aus den Lösungen komplexer Salze ein ganz anderer ist als der bei der Elektrolyse einfacher Salze. Die viel vertretene Auffassung, daß dieser Unterschied in der immer kleinen Konzentration der einfachen Metallionen (10^{-20} bis 20^{-30}) bei Anwesenheit ihrer Komplexe liegt, kann nicht mehr als gültig angesehen werden. Denn bei so kleiner Konzentration der Metallkationen ist ihre Entladung aus wässerigen Lösungen, das ist in der Anwesenheit der Wasserstoffionen, ganz unmöglich.

Die einzig mögliche Erklärung der Unterschiede zwischen der Ausscheidung der Metalle aus einfachen und komplexen Salzlösungen wäre die, daß es sich in beiden Fällen um eine Entladung verschiedener Ionen handelt: Im ersten Falle wäre es eine gewöhnliche Entladung eines einfachen Metallions, die ein Metallatom bildet; im zweiten Falle wäre es die Entladung eines komplizierten komplexen Kations, die die Bildung einer unstabilen Atomgruppe zur Folge hat.

Die Existenz eines solchen komplexen Kations wurde schon im Jahre 1929 von GLASSTONE[1]) für den Fall einer Elektrolyse des Kaliumsilbercyanides definitiv erwiesen. GLASSTONE gab dafür die Formel Ag_2CN^+ an. Die Existenz von komplexen Kationen des Silbers mit den Haloiden oder Cyaniden wurde übrigens schon früher von KOHLSCHÜTTER[2]) und vor ihm auch schon von HELLWIG[3]) als möglich zugelassen.

Im Jahre 1937 entwarf einer der Autoren zusammen mit Prof. SCHLÖTTER[4]) bei Gelegenheit des Meeting's der Electrodepositor's Society in London eine Hypothese, welche sowohl die Bildung der komplexen Kationen, wie auch das Schema ihres Entladungsprozesses erklärt. Diese Hypothese gibt auch die Erklärung der schon längst beobachteten Tatsache, daß in gewissen Fällen in das Raumgitter des kathodischen Metalles, das sich aus der Lösung komplexer Salze ausscheidet, Anionengruppen eindringen.

Diese Erscheinung wurde zuerst von MAZZUCHELLI[5]) schon im Jahre 1914 und später im Jahre 1935 auch von C. C. COFFIN[6]) bei der Abscheidung von Antimon aus komplexen Salzen seiner Chloride konstatiert. Weiter wurde sie von SCHLÖTTER und seinen Mitarbeitern im Falle der Abscheidung des Kupfers und Silbers aus ihren Iodiden gründlich studiert[7]).

Die obenerwähnte Hypothese, welche in einer Reihe weiterer Veröffentlichungen[8]) ausführlich bearbeitet wurde, verlangt unbedingt die Anwesenheit des komplexen Kations, das nach seiner Entladung unter Ausscheidung eines Metallatoms zerfällt.

Anders gesagt: im Sinne dieser Hypothese ist die kathodische Ausscheidung der Metalle bei der Elektrolyse der Lösungen komplexer Salzen ein sekundärer Prozeß.

Ein Metallatom, das einen Komplex zu bilden fähig ist, ist, wenn es mehrwertig ist, durch einen Teil seiner Valenzen mit der negativen (Anion-)Gruppe verbunden, während der andere Teil seiner Valenzen frei bleibt und die Ladung des komplexen Kations bestimmt.

[1]) S. GLASSTONE, J. chem. Soc. London **1929**, 692 bis 702. [2]) KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. **19** (1913) 181. [3]) K. HELLWIG, Z. anorg. allg. Chem. **25** (1900) 181. [4]) GLAZUNOV und SCHLÖTTER, Comments of the 1st Electrodep. Conference. London 1937. [5]) A. MAZZUCHELLI, Gazz. chim. Ital. **44** (1914) 404. [6]) C. C. COFFIN, Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 47. [7]) SCHLÖTTER, KORPIUM und BURMEISTER, Z. Metallkde (5) **1933**, 109. [8]) A. GLAZUNOV, Chem. Listy **32**, Nr. 13, 15 bis 16; **33**, Nr. 10. GLAZUNOV und LAZAREV, XVIII. Congr. de Chim. Industrielle. Nancy 1938.

Für einwertige Metalle muß man die Existenz der zweiatomigen Gruppe Me_2 annehmen, die Me_2^{2+}-Ionen gibt.

Als ein Beispiel eines solchen komplexen Kations soll hier die Dissoziation des Kaliumsilbercyanids stehen:

$$KAg(CN)_2 \rightleftarrows K^{\oplus} + Ag(CN)_2^{\ominus}$$
$$2\,Ag(CN)_2^{\ominus} \rightleftarrows Ag_2CN^{\oplus} + 3\,CN^{\ominus}.$$

Bei der kathodischen Entladung verliert diese Gruppe ihre Ladung, und da sie dadurch unstabil wird, zerfällt sie weiter nach der Gleichung:

$$Ag_2CN^{\oplus} + \ominus \rightarrow Ag_2CN + \oplus\ominus$$
$$Ag_2CN \rightarrow Ag + AgCN.$$

Diese sekundäre Ausscheidung des Metalles muß eine völlig andere, eigentümliche Art des Wachsen und eine verschiedene Gestaltung des kathodischen Niederschlages gegenüber der bei der Elektrolyse einfacher Salze veranlassen, was wir tatsächlich beobachteten.

Wie bekannt, findet bei der Elektrolyse die Entladung der Kationen nicht an der ganzen Oberfläche der Kathode statt, sondern dies geschieht nur an gewissen Stellen — nach Thon[5]) — an den sogenannten „aktiven Zentren".

Im Falle der Entladung einfacher Metallkationen scheidet sich, gleichzeitig mit der Entladung, das Metallatom aus, und es geht in Statu nascendi in das sich eben bildende Raumgitter über. Dieser Prozeß spielt sich an den Stellen der Entladung ab, das ist an den schon erwähnten „aktiven Zentren", welche Kristallisationskeime für das sich ausscheidende Metall sind.

Eine mikrophotographische Darstellung solcher Kristallisationszentren senkrecht zur Kathodenoberfläche, sowie auch zwei Seitenansichten, geben die Abb. 1 und 2.

Wir wiederholen, daß dieser Prozeß nur an der Kathodenoberfläche, und zwar an den Stellen des minimalsten Potentials — an den aktiven Zentren — stattfinden kann.

Leistet eine Stelle an der Kathodenoberfläche einen größeren Widerstand als andere Stellen (wobei auch ihr Potential steigt), oder ist sie gar nicht leitend, dann kann an dieser Stelle selbstverständlich keine Ausscheidung eintreten.

[1]) N. Thon, L'électrolyse et la polarisation électrolytique. Paris 1934.

Aus den schon erwähnten Kristallisationszentren wächst das Metall in der Richtung der Stromlinien (fast stets senkrecht zur Kathode) mit der Geschwindigkeit KG_{I}, und parallel zu ihr mit der Geschwindigkeit KG_{II}[1]).

Im Falle der kathodischen Abscheidung der Metalle aus den Lösungen komplexer Salze, bildet sich der Metallüberzug fast augen-

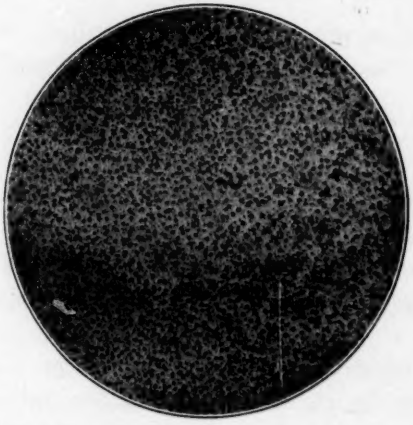

Abb. 1. Entladung eines einfachen Kations. Aufsicht.

a b

Abb. 2. Entladung eines einfachen Kations. Seitenansichten.

blicklich an der ganzen Kathodenoberfläche und sein Gefüge ist so fein, daß diese Struktur von manchen Forschern für eine amorphe angesehen wird.

Vom Standpunkte der oben erwähnten Hypothese ist diese Erscheinung leicht zu begreifen; denn, wenn auch bei den komplexen

[1]) A. Glazunov, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 399.

Salzen die Entladung des Kations, so wie bei irgendeiner anderen Elektrolyse, nur an den aktiven Zentren verläuft, geschieht hier die Metallausscheidung nicht gleichzeitig mit der Entladung, sondern erst nach ihr, in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche, aber unabhängig von den Stellen der Entladung.

Das sich abscheidende Metall deckt in diesem Falle gleichmäßig die Kathodenoberfläche. Daraus ergibt sich, daß die Eigenschaften der einzelnen Punkte der Kathodenoberfläche, d. h. die Leitfähigkeit, die Potentialgrößen usw. keine Rolle spielen können; selbst wenn einige Stellen der Kathodenoberfläche nicht leitend sind, ändert dies nichts an dem Ausscheidungsprozeß; der metallische Überzug der Kathode bildet sich gleichmäßig und unabhängig von den Elektroeigenschaften der Kathode.

Schematisch wären diese zwei Fälle folgendermaßen darzustellen:

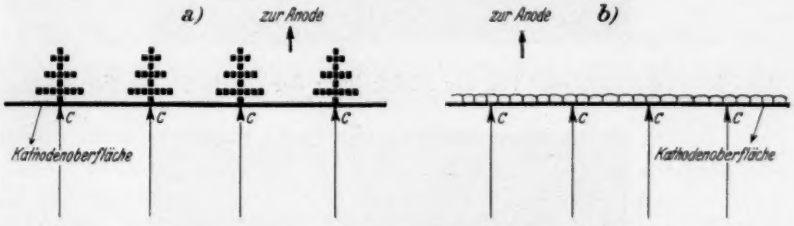

Abb. 3. Entladung a) eines einfachen, b) eines komplexen Kations, *C* sind die aktiven Zentren.

Für die Feststellung, ob bei der kathodischen Metallausscheidung aus komplexen Salzen tatsächlich ein sekundärer Prozeß, nach den obigen Darlegungen, verläuft, wurden folgende Versuche vorgenommen:

Auf eine massive polierte Kupferplatte, die vorher versilbert wurde, waren schwache Glasfäden gespannt und mit Wachs befestigt. Dabei wurde peinlich dafür gesorgt, daß die Fäden knapp an der Oberfläche dieser Platte anlagen. Diese Platte wurde als Kathode zur Abscheidung des Kupfers an einem Cyanidbad angewendet. Die Stromdichte dabei war 100 A/m², die Dauer der Elektrolyse sehr kurz, von 15 bis 50 Sekunden. Nachher wurden die Glasfäden unter dem Mikroskop beobachtet, und es zeigte sich, daß sie mit Kupfer belegt waren. Die Glasfadenoberfläche hatte dieselbe rosarote Farbe wie das daneben ausgeschiedene Kupfer.

Es ist natürlich, daß bei der geringen Schichtdicke des ausgeschiedenen Kupfers (eine dickere Schicht war unerwünscht, denn

es könnte dann der Anschein entstehen, daß das kathodisch direkt [primär] an der Kathodenoberfläche sich ausscheidende Metall die Glasfäden überdeckt) schwer zu beurteilen war, ob die Fäden wirklich von Kupfer bedeckt sind, oder ob ihre rosarote Farbe, welche dem

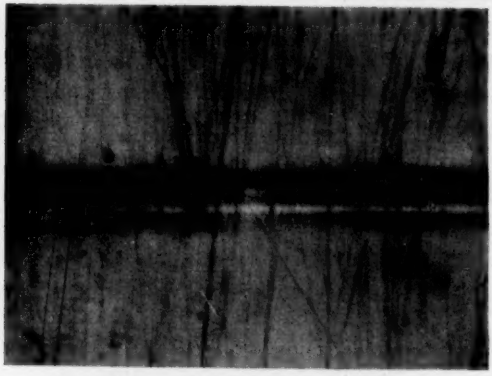

Abb. 4. Vergr. 250fach. Vor der Elektrolyse: der Glasfaden ist durchsichtig.

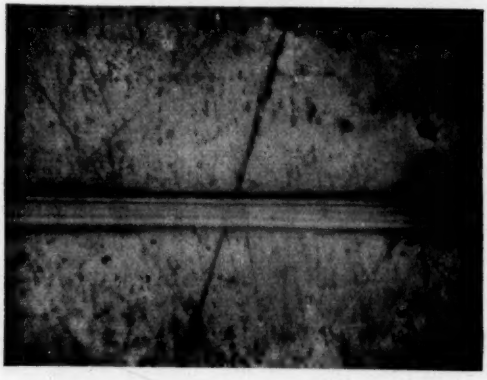

Abb. 5. Vergr. 250fach. Nach der Elektrolyse: der Glasfaden ist verkupfert.

daneben ausgeschiedenen Kupferniederschlage gleich war, nicht durch irgendeinen Reflex verursacht war.

Selbstverständlich war die analytische Bestimmung des Kupfers an diesen Glasfäden fast unmöglich — jedenfalls sehr schwierig und ungewiß — die feine Kupferschicht war sehr dünn und von schwacher Adhäsion, und es gelang auch nicht, die Reste des Elektrolyten ohne das Risiko der Zerstörung der Kupferschicht ganz zu entfernen.

Aber die Mikrophotographie gibt eine klare Entscheidung: Wie man auf Abb. 4 sieht, waren die Glasfäden vor der Elektrolyse durchsichtig, so daß die Fortsetzung der Ritzen, welche absichtlich in der Kathodenoberfläche gelassen waren, durch die Fäden, und zwar bei der Mikroskopeinstellung auf die Kathodenoberfläche durch das Glas hindurch, gut zu sehen ist. Die folgende Mikrophotographie Abb. 5 zeigt die Fäden nach der Elektrolyse von Kupfer bedeckt; auch hier wurde wieder auf die Kathodenoberfläche eingestellt. Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, sind die Ritzen an der Kathodenoberfläche durch den Faden unterbrochen, das ist, der Glasfaden ist von einer undurchsichtigen Schicht des sekundär ausgeschiedenen Kupfers bedeckt. Es war unmöglich, durch irgendeine Einstellung des Mikroskopes — obwohl das bei durchsichtigem Faden vor der Elektrolyse leicht gelang — zu erreichen, daß die Kathodenoberfläche unter dem Faden zu sehen war.

Bei längerem Beobachten der Fäden unter dem Mikroskop konnte man sehen, daß die Fadenoberfläche sich schwärzt, d. h. daß das Kupfer auf dem Faden sich oxydiert, was ein weiterer Beweis seiner Anwesenheit an der Fadenoberfläche ist.

Die kurze Dauer der Elektrolyse schied völlig die Gefahr aus, daß das Kupfer auf dem Faden vielleicht primären Ursprungs wäre. Wie schon betont wurde, hatten die von uns angewendeten Glasfäden einen Durchmesser von 0·017 bis 0·02 mm, aber die primär ausgeschiedene Kupferschicht (siehe Abb. 5, Dauer der Elektrolyse: 35 Sekunden, Stromdichte: 100 A/m²) konnte dabei nach der Formel

$$D = \frac{e \cdot A \cdot t}{g \cdot S} = \frac{0{\cdot}6588 \cdot 0{\cdot}14 \cdot 35}{8{\cdot}94 \cdot 14} = 0{\cdot}00285 \text{ mm}$$

höchstens 0·00285 mm dick sein, das ist fast achtmal kleiner als der Fadendurchmesser.

Diese Beobachtung bestätigt die Hypothese der sekundären Ausscheidung der Metalle an der Kathode bei der Elektrolyse der komplexen Salze und beweist, daß die angeführte Aufklärung des Prozesses der Wirklichkeit entspricht.

Bücherschau.

Julius Meyer, Einführung in die Chemie für Studierende technischer Berufe. Leipzig: S. Hirzel 1939. 248 S. 13 Abbildungen im Text. Geb. 7.80 RM.

In diesem Buch faßt ein erfahrener Hochschullehrer in leicht faßlicher Form das zusammen, was er für den Unterricht der Ingenieure der verschiedensten Richtungen in Chemie für wesentlich hält. Schon eine kurze Durchsicht des Buches zeigt, daß hier eine wohlgeordnete Ganzheit entstanden ist. Das Buch baut so auf, daß der Ingenieur seine Chemie von Grund auf lernt unter Mitberücksichtigung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der allgemeinen Chemie. Das Buch hat im großen und ganzen die Anordnung der bewährten Einführungsvorlesung in die allgemeine und anorganische Chemie, indem zuerst die allgemeine Chemie, dann die Chemie der Nichtmetalle und schließlich die Chemie der Metalle behandelt wird. Es sind aber sehr viele Dinge mit hineingebaut, welche ganz besonderes Interesse für den Ingenieur haben. So werden z. B. in besonderen kleinen Kapiteln behandelt die Fragen der Verbrennung und Heizung, des Schadenfeuers und seiner Bekämpfung, der Flamme, der Atmung, der chemischen Kampfstoffe, der Explosionen und Explosivstoffe (in den letzten Kapiteln zeigen sich ganz besonders die großen kriegschemischen Erfahrungen des Verfassers, die ihm eine geeignete Auswahl des Stoffes sehr erleichtern), der Treib- und Schmiermittel, weiterhin der Legierungen, des technischen Eisens, der Korrosion usw. Lobend hervorzuheben ist weiter auch, daß die von chemischen Stoffen herkommenden Vergiftungsgefahren, wie z. B. die Vergiftungen durch Phosphor, Blei, Stickoxyde usw. gebührend herausgestellt werden.

Das Kapitel über Baustoffe erscheint mit knapp 4 Seiten reichlich kurz. Die Grundlagen der organischen Chemie sind bei dem Kapitel über den Kohlenstoff und bei den Treib- und Schmiermitteln, ferner bei den chemischen Kampfstoffen und bei den Explosivstoffen, bei der Verbrennung und Heizung und bei der Atmung untergebracht. Auch hier dürfte in einer späteren Auflage etwas mehr erwünscht sein. Glycerin, Fettsäuren, Seifen, Phenole, die einfachsten Zuckerarten und noch andere organische Verbindungen von großer Bedeutung werden nicht oder unvollkommen behandelt. Auch ein kurzer Hinweis auf die modernen organischen Kunststoffe wäre im Zusammenhang mit der Behandlung dieser einfachsten organischen Chemie für den Ingenieur wünschenswert. Solche Ergänzungen in Richtung einer noch stärkeren Berücksichtigung der praktischen Bedürfnisse des Ingenieurs (z. B. Baustoffchemie) und in Richtung der organischen Chemie dürften in einer späteren Auflage leicht eingeschoben werden können unter Einsparung verschiedener mehr theoretischer Teile, für welche die Ingenieure erfahrungsgemäß nur geringes Interesse haben, wie z. B. die Behandlung der Gibbsschen Phasenregel, die Einführung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung bei der Spannungsreihe u. a.

Diese Verbesserungsvorschläge sollen keineswegs eine Kritik am Wert des Buches bedeuten. Das Buch ist schon sehr gut, kann aber noch besser werden.

R. Fricke.

C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1938. 772 S. 265 Abb. im Text. Brosch. 43.20 RM., geb. 45.— RM.

C. Weygand hat bereits in seiner vergleichenden Darstellung der Mikroanalyse eine ausgesprochene kritische Begabung und Blick für das Wesentliche bewiesen. Ohne diese Eigenschaften hätte er sein neues groß angelegtes Werk „Organisch-chemische Experimentierkunst" kaum zustande gebracht oder es hätte dieses den Umfang anderer Darstellungen der Methodik angenommen (Houben-Weyl, Hans Meyer), die nur schwer auf dem laufenden zu halten sind und deren Anschaffungskosten namentlich von Einzelpersonen oft nicht leicht aufgebracht werden können. So entspricht denn diese Neuerscheinung einem wirklichen Bedürfnis. Sie ist gewissermaßen die hohe Schule, in der sich der Ausbau der Kenntnisse und Fertigkeiten vollziehen soll, die von den üblichen Einführungswerken vermittelt werden.

C. Weygands „Experimentierkunst" folgt dem natürlichen Verlauf der organisch-chemischen Arbeit und gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil ist der Aufbau von Apparaturen behandelt, der zweite beschäftigt sich mit der Darstellung organischer Verbindungen, während im dritten Teil chemische und physikalische Kennzeichnung organischer Stoffe besprochen werden.

Der erste Teil gibt einen vortrefflichen Überblick über die wichtigsten Operationen der organisch-chemischen Praxis. Daneben wird auf manchen Kunstgriff hingewiesen, der namentlich jüngeren Fachgenossen häufig neu und sehr von Nutzen sein dürfte.

Der zweite Teil trägt die Überschrift „Reaktionen". In ihm wird ein Gebiet von fast unübersehbarer Ausdehnung mit Hilfe einer neuartigen Systematik gemeistert. Herstellung und Lösung der Bindung zwischen Kohlenstoff und anderen Elementen bilden das ordnende Prinzip. Im Rahmen dieser Einteilung erfahren die wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie eine knappe, treffende Kennzeichnung unter besonderer Berücksichtigung ihres Geltungsbereiches. Auch eine Fülle von Originalvorschriften zur Darstellung organischer Verbindungen ist in diesem Abschnitt enthalten.

Im dritten Teil des Buches kommt der hervorragende Kenner der organischen Analyse zu Wort. Im Anschluß hieran wird die physikalische Kennzeichnung organischer Stoffe besprochen, wobei der Autor stets das grundsätzlich Wichtige hervorhebt und es vermeidet, sich allzusehr in Einzelheiten zu verlieren.

Aus dem Gesagten ergibt sich zur Genüge, daß Weygands „Experimentierkunst" Vollständigkeit nicht beansprucht und in diesem Umfang auch unmöglich bieten kann. Wer sich weiter unterrichten will, kann dies jedoch mit Hilfe der zahlreichen Literaturangaben leicht bewerkstelligen. Bei der kritischen Sichtung des Stoffes konnte es nicht ausbleiben, daß manche Verfahren übergangen wurden, die vielleicht nicht jeder Leser gerne entbehren wird. Z. B. ist auf die Besprechung der physikalischen Kennzeichnung mit Hilfe des Raman-Effektes verzichtet worden, wozu den Autor die Meinung veranlaßt haben mag, es könne diese Methode heute noch nicht ohne weiteres in jedem Laboratorium angewandt werden. Im übrigen ist anzunehmen, daß die Benutzer des Werkes dem Verfasser manche Anregungen geben werden, deren Berücksichtigung den Wert des Buches noch mehr erhöhen wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß WEYGANDS „Experimentierkunst" eine sehr schätzenswerte Bereicherung des chemischen Schrifttums darstellt. Es ist bestimmt zu erwarten, daß dieses Buch bald auf dem Schreibtisch jedes organischen Chemikers als treuer Helfer zu finden sein wird. *L. Anschütz.*

W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. 1. Auflage. Berlin: Julius Springer 1939. 608 S. Mit 277 Abbildungen. Leinen 49.50 RM.

Endlich ein gutes, zusammenfassendes Werk über die Verbrennungsvorgänge in Gasen: So wird sich wohl mancher gedacht haben, der das JOSTsche Buch in die Hand bekommen hat. In der Tat, was bisher auf diesem Gebiete vorhanden war, kann in keiner Weise mit dem verglichen werden, was hier von JOST geleistet wurde. Auch die noch junge Monographie von B. LEWIS und G. v. ELBE: Combustion flames and explosions of gases (London 1938) ist bei weitem nicht so umfassend wie das JOSTsche Buch. In großen Zügen läßt sich sein Inhalt durch die Überschriften der 13 Kapitel wiedergeben:

Kap. I: Einleitung von Explosionen (Selbstzündung) als Wärmephänomen.
Kap. II: Funkenzündung I. (Wärmetheorie der Funkenzündung.)
Kap. III: Fortpflanzung von Explosionen.
Kap. IV: Explosionen in geschlossenen Gefäßen.
Kap. V: Detonation.
Kap. VI: Flammen nicht vorgemischter Gase.
Kap. VII: Flammentemperaturen, Strahlungsuntersuchungen an Flammen.
Kap. VIII: Kinetik der Verbrennungs- und Explosionsvorgänge. (Dieses Kapitel hätte vielleicht besser heißen können: Übersicht über die Erscheinungen bei Kettenreaktionen.)
Kap. IX: Die Knallgas- und Kohlenoxydverbrennung.
Kap. X: Funkenzündung II, Reaktion in elektrischen Entladungen.
Kap. XI: Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.
Kap. XII: Die Verbrennung im Otto-Motor.
Kap. XIII: Verbrennung im Dieselmotor.

Jedes dieser Kapitel zerfällt in eine Reihe von Unterabschnitten, in welchen der bisherige Stoff sehr umfassend referiert wird. Besonders erfreulich ist dabei, daß JOST stets das Experiment in den Vordergrund gestellt hat. Daran anschließend versucht er dann, ein zusammenfassendes Bild von den Erscheinungen zu geben und sie theoretisch zu deuten. Natürlich bleiben dabei oft noch ungeklärte Punkte zurück. Aber gerade sie werden von JOST auch fast immer besonders hervorgehoben, und damit hat der Verfasser eine ganz besonders dankenswerte Arbeit geleistet; denn der Leser sieht jetzt unmittelbar, wo die weitere Forschung einzusetzen hat. In der Tat ist das bisherige experimentelle Material über die Verbrennungsvorgänge in Gasen so umfangreich, daß zur Einarbeitung in dieses Gebiet selbst ein guter Physikochemiker schon ein paar Jahre ansetzen muß; erst dann wird er die Übersicht haben, die zu eigenem, neuem Schaffen notwendig ist.

Beim Durchlesen des JOSTschen Buches merkt man natürlich sofort, daß es von einem Reaktionskinetiker moderner Schule geschrieben ist. Vielleicht kommen dabei die rein hydrodynamischen Fragen, die ja auch bei den Verbrennungsvorgängen vielfach eine ganz entscheidende Rolle spielen, noch etwas zu kurz. Es sei

nur an das Problem des Turbulenzeinflusses, das der anlaufenden Stoßwellen usw. erinnert. Doch liegt hier wohl weniger ein Verschulden des Verfassers vor, als der Umstand, daß gerade über diese Fragen noch zu wenig systematisch gearbeitet ist. Der Referent erwähnt sie auch nur, um hervorzuheben, daß auch hier noch eine Reihe von Problemen zu lösen sind.

Der Referent ist der Überzeugung, daß das Jostsche Buch heute das Buch über Verbrennungsvorgänge darstellt. Es ist nur zu wünschen, daß die vielen Anregungen, die man aus dem Buche haben kann, nun auch wirklich ausgeschöpft werden, vor allem auch bei uns in Deutschland, wo leider die reaktionskinetische Erforschung der Verbrennungsvorgänge doch noch recht im Argen liegt, im Gegensatz zu England, Amerika und Frankreich. Man konnte das vielleicht bisher mit der echt deutschen Gründlichkeit entschuldigen, derart, daß die Verbrennungsvorgänge eben zu kompliziert sind, als daß man sie sich gleich für reaktionskinetische Untersuchungen auswählt. Aber auf der anderen Seite sind die Verbrennungsphänomene doch heute auch von so großer praktischer Bedeutung, daß man hier mit der wissenschaftlichen Aufklärung einfach nicht weiter warten darf. Nun, Jost hat auf jeden Fall hier in der Sichtung und Deutung des bisherigen experimentellen Materials schon einen großen Vorstoß getan. Hoffentlich finden sich jetzt auch noch andere Forscher für diese Probleme. *G. Damköhler.*

H. G. S. Snijder, Periodiek Systeem der Elementen met Handleiding. Groningen: P. Noordhoff N. V. 1939. hfl. 0.75.

Die mehrfarbige Darstellung des periodischen Systems auf einem Blatt in etwas größerem als Din A 3-Format gibt für jedes Element außer abgerundetem Atomgewicht, Ordnungszahl und Wertigkeit den Atomradius in Ångström-Einheiten, eventuell auch für das negative Ion, und schließlich noch eine genaue Angabe über die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Schalen. Dieser Zusatz zu den sonst üblichen Angaben zeichnet sich durch Einfachheit und Klarheit der Darstellung aus; er ist nach Einblick in die in einer Ecke angebrachte kurze Gebrauchsanweisung ohne weiteres verständlich. *A. Magnus.*

J. Kuprianoff, Die feste Kohlensäure (Trockeneis), Herstellung und Verwendung. Stuttgart: Ferdinand Enke 1939. 109 S. 20 Abb. im Text. 19 Tabellen. Geh. 8.— RM.

Das Buch behandelt Eigenschaften, Herstellung und Verwendung der festen Kohlensäure. An den Anfang wurden die thermischen Eigenschaften der Kohlensäure gestellt, an deren Erforschung der Verfasser maßgeblich beteiligt war. Gewinnung der gasförmigen und Herstellung sowie Anwendung der festen Kohlensäure werden vornehmlich vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit für Großbetriebe behandelt. Man erhält einen guten Überblick über die wirtschaftlichen Voraussetzungen und die Leistungen bei den einzelnen zur Verfügung stehenden Verfahren sowie über das Ausmaß, in dem sich feste Kohlensäure gegenüber anderen technischen Kühlmitteln durchgesetzt hat. *Geib.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.